36417

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, TH. CARNELLEY IN DUNDEE, H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN INNSBRUCK, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, F. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

FÜNFTER BAND

MIT 112 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1890.

Inhalt des fünften Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 7. Februar 1890.

Seite

Sv. Arrhenius, Über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten . 1

L. Meyer, Über das Wesen des osmotischen Druckes 23

N. v. Klobukow, Über das kryoskopische Verhalten der wässerigen Lösungen der aus Formaldehyd erhaltenen synthetischen Zuckerarten 28

J. Wagner, Untersuchungen über die innere Reibung von Flüssigkeiten . . 31

A. Noyes, Über die Abweichungen von den Gasgesetzen in Lösungen . . . 53

J. Bechhold, Über Lösungsenergie auf der Oberfläche von Flüssigkeiten . . 68

J. Boguski, Über den Einfluss der Temperaturänderung auf die elektrische Leitungsfähigkeit des flüssigen Stickstofftetroxyds. (Mit 3 Holzschnitten) 69

E. Beckmann, Über die Molekulargrösse des Jods, Phosphors und Schwefels in Lösungen. (Mit 1 Holzschnitt) 76

Grossherzoglich Sächsische Prüfungsanstalt für Thermometer 83

Referate: 1. J. P. Cooke: Über eine neue Methode zur Bestimmung von Gasdichten. — 2. N. de Saloff: Über eine Formel, welche den Dampfdruck als Funktion der Temperatur darstellt. — 3. Le Chatelier: Über das Gleichgewicht der Verteilung des Wasserstoffs zwischen Chlor und Sauerstoff. — 4. A. Colson: Über eine Anwendung der Thermochemie. — 5. G. Hüfner: Über das Gesetz der Dissociation des Oxyhämoglobins und über einige sich daran knüpfende wichtige Fragen aus der Biologie. — Über die Bedeutung der in der vorigen Abhandlung vorgetragenen Lehre für die Spektroskopie und Photometrie des Blutes. — 6. O. Mügge: Über künstliche Zwillingsbildung durch Druck. — 7. C. A. Mebius: Versuche mit einem elektrischen Funken und einer kleinen Flamme. — 8. F. Himstedt: Über die elektromagnetische Wirkung der elektrischen Konvektion. — 9. O. Tumlirz: Das mechanische Äquivalent des Lichtes. — 10. E. Fleischel v. Marxow: Über die zweckmässige Herstellung von monochromatischem Licht. — 11. W. Crookes: Über die Anwendung des Spektroskops zur Entdeckung und Unterscheidung der seltenen Erden. — 12. F. Stohmann: Kalorimetrische Untersuchungen. XX. F. Stohmann, A. Kleber u. H. Langbein: Über den Wärmewert des Methylalkohols und fester Methyläther. — 13. R. Emden: Bemerkungen zu dem Aufsatze des Herrn Tammann: „Über die Gesetze der Dampfspannungen wässeriger Salzlösungen etc.“ — 14. O. Lehmann: Über das Wandern der Jonen bei geschmolzenem und festem Jodsilber. — 15. F. Streintz: Beiträge zur Theorie des Sekundärelements. — 16. E. Warburg: Zur Theorie des Voltaschen Elements und der galvanischen Polarisation. — 17. J. Enright: Über Elektrizitätserregung bei der Berührung von Gasen mit Flüssigkeiten. — 18. Th. Carnelley: Ein angenäherter algebraischer Ausdruck des periodischen Gesetzes der chemischen Elemente. — 19. A. Potilitzin: Über das Strontiumchlorat und dessen Zersetzung beim Erhitzen. — 20. P. Alexejew u. E. Werner: Die Neutralisationswärme einiger aromatischer Verbindungen. — 21. P. Bachmatjew: Der Einfluss des Induktionsfunkens auf die Entladung in Gasen. — 22. C. T. Heycock u. F. A. Neville: Die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Natriums durch den Zusatz anderer Metalle. — 23. J. Stefan: Über die Diffusion von Säuren und Basen gegeneinander. — 24. E. Paternò: Die Anwendbarkeit des Benzols zu kryoskopischen Untersuchungen 84

Bücherschau: G. v. Escherich u. H. E. Weyr: Monatshefte für Mathematik und Physik. — F. Wald: Die Energie und ihre Entwertung. Studien über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. — A. Reissert: Das Chinolin und seine Derivate . . . 95

Seite

Heft 2.

Ausgegeben am 6. März 1890.

W. Meyerhoffer, Über die gesättigten Lösungen der Verbindungen von Cuprichlorid mit Kaliumchlorid. (Mit 9 Holzschnitten) 97

J. D. van der Waals, Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht. (Mit 5 Figuren im Text) 133

J. H. van't Hoff, Über das Wesen des osmotischen Drucks. (Antwort an Herrn Lothar Meyer) 174

Ch. M. van Deventer und *L. Th. Reicher*, Über Salzbildung in alkoholischer Lösung 177

N. von Klobukow, Über den Einfluss von Kapillaritäts- und Diffusionsvorgängen auf die Lösungsenergie von Flüssigkeiten. (Mit 12 Figuren im Text) 181

Referate: 25. J. F. Eykman: Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte bei geringem Druck. — 26. Th. Liebisch: Über thermoelektrische Ströme in Krystallen. — 27. E. Wiedemann: Zum zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. — 28. Romyn Hitchcock: Die Wirkung des Lichts auf Chlorsilber. — 29. C. Engler: Der Stein der Weisen, Festrede. — 30. A. Sabanejew: Kryoskopische Untersuchungen der Colloide. — 31. N. A. Bunge: Elektrolyse fetter Säuren 191

Heft 3.

Ausgegeben am 3. April 1890.

J. Walker, Über Löslichkeit und Schmelzwärme. (Mit 3 Holzschnitten) . . 193

H. W. B. Roozeboom, Die Beziehungen zwischen dem wasserfreien Thoriumsulfat und seinen Hydraten, und die Verzögerungserscheinungen bei der Hydratierung und Dehydratierung dieses Salzes. (Mit 1 Holzschnitt) 198

J. Blake, Über die Beziehung zwischen der biologischen Wirkung anorganischer Substanz und ihren optischen Eigenschaften 217

W. Ramsay, Über Stickstofftrioxyd und -tetroxyd 221

J. R. Rydberg, Über den Bau der Linienspektren der chemischen Grundstoffe 227

M. Goldstein, Über die Steighöhen der Lösungen in Kapillarröhren und über das allgemeine Gesetz dieser Erscheinung 233

R. Colley, Über das „Gesetz der grössten Arbeit" von Berthelot und über freiwillige endothermische Prozesse. (Mit 1 Holzschnitt) 242

E. Krannhals, Elektrische Leitungsfähigkeit einiger Lösungen bei Temperaturen zwischen 18° und 100° 250

E. Petersen, Neutralisationsphänomene des Aluminium und Berylliumfluorids 259

Referate: 32. W. H. Julius: Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. — 33. O. von der Pfordten: Zur Nomenklatur der anorganischen Verbindungen. — 34. R. Demuth und V. Meyer: Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte von Körpern unterhalb ihrer Siedetemperatur. — 35. J. Popper: Über die Vorausberechnung der Verbrennungs- oder Bildungswärme bei Knallgas und anderen Gasgemengen. — 36. W. C. Röntgen: Elektrische Eigenschaften des Quarzes. — 37. C. Liebermann: Über die Isozimmtsäure, eine in den Nebenalkaloiden des Cocains vorkommende Säure.

Seite

— 38. J. Beckenkamp: Zur Symmetrie der Krystalle. — 39. W. Muthmann: Untersuchungen über den Schwefel und das Selen. — 40. Ph.-A. Guye: Die Theorien von van der Waals. — 41. F. Becke: Über die Ursache der Tetartoëdrie des Dolomits. — 42. F. Becke: Über die Krystallform des Traubenzuckers und optisch aktiver Substanzen im allgemeinen. — 43. G. Gouré de Villemontée: Untersuchungen über die Potentialdifferenz bei der Berührung eines Metalls und einer Flüssigkeit. — 44. L. Natanson: Über die charakteristischen Temperaturen, Drucke und Volume. — 45. Berthelot: Über die tierische Wärme. Wärmeentwicklung bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf das Blut. — 46. Daniel Berthelot: Über den Gebrauch der elektrischen Leitfähigkeit zum Studium der Verdrängungen und Teilungen von Säuren mit komplexer Funktion. — 47. D. Berthelot: Elektrische Leitfähigkeit und mehrfache Verwandtschaften der Asparaginsäure. — 48. Chaperon: Mechanisches Bild der thermodynamischen Erscheinungen. — 49. F. Exner und J. Tuma: Über Ostwaldsche Tropfelektroden. — 50. L. Natanson: Über die Beziehung der Zustandsgleichungen der Gase. — 51. H. Moissan: Neue Versuche über die Darstellung und die Dichte des Fluors. — 52. A. Berget: Über das Verhältnis zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit der Metalle. — 53. L. Pigeon: Bildungswärme des Platintetrachlorids. — 54. P. von Berchem: Über den Gleichgewichtszustand der Konzentration, welchen eine homogene Gaslösung annimmt, wenn zwei Teile derselben auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden. — 55. J. L. Soret und A. A. Rilliet: Über die Absorption der ultravioletten Strahlen durch einige Stoffe der Fettreihe. — 56. E. Doumer: Über das Brechungsvermögen der einfachen Salze in Lösung. — 57. E. Doumer: Über das Brechungsvermögen der Doppelsalze in Lösung. — 58. Ph.-A. Guye: Über den Molekularzustand der Stoffe beim kritischen Punkt. — 59. J. A. Le Bel: Über die Substitutionsabkömmlinge des Chlorammoniums. — 60. A. Étard: Über den gegenseitigen Ersatz der Salze in gemengten Lösungen. — 61. H. Gautier und G. Charpy: Über den Zustand des Jods in Lösungen. — 62. L. Amat: Calometrische Untersuchung des Natriumphosphits und Natriumpyrophosphits. — 63. A. Joannis: Verbindungen des Kaliums und Natriums mit Ammoniak. — 64. Joannis: Bildungswärme des Kalammoniums und Natrammoniums. — 65. H. W. B. Roozeboom: Über die Verbindungen der Alkalimetalle mit dem Ammoniak. — 66. Joannis: Über die Verbindungen der Alkalimetalle mit Ammoniak. — 67. H. Lescoeur: Über die Stoffe, deren Dissociationsdruck dem Druck ihrer gesättigten Lösung gleich ist. — 68. F. Paschen: Zur Abhängigkeit der Oberflächenspannung an der Trennungsfläche zwischen Quecksilber und verschiedenen Elektrolyten von der Polarisation. — 69. T. Costa: Über die Beziehungen zwischen Brechungs- und Zerstreuungsvermögen bei aromatischen Verbindungen mit gesättigten Seitenketten. — 70. R. Nasini: Über den gegenwärtigen Stand der Theorien, welche sich auf das Brechungsvermögen organischer Verbindungen beziehen. — 71. M. Bellati und S. Lussana: Über die Dichte und die Oberflächenspannung der Lösungen von Kohlendioxyd und Stickstoffoxydul in Wasser und in Alkohol. — 72. Dieselben: Einige Untersuchungen über die Okklusion des Wasserstoffs durch Eisen und die Zähigkeit einiger Metalle, welche ein Gas absorbiert haben. — 73. Dieselben: Über die spezifischen und Umwandlungswärmen der Sulfide und Selenide des Silbers und Kupfers. — 74. A. Winkelmann: Über die Zusammensetzung des Dampfes aus Flüssigkeitsgemischen. — 75. C. Bender: Brechungsexponenten normaler Salzlösungen. — 76. F. Richarz: Über die galvanische Polarisation von Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure bei grosser Stromdichtigkeit. — 77. Ch. E. Guillaume: Zur Theorie von Lösungen. — 78. E. Rimbach: Zur Korrektion der Thermometerablesungen für den herausragenden Faden. — 79. Cl. Winkler: Über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium. — 80. H. Krüss: Spektralapparat mit automatischer Einstellung der Prismen. — 81. O. Lehmann: Über Zwillingsbildung beim Chlorbaryum. — 82. Derselbe: Über die elektrolytische Krystallisation und die Dimorphie von Blei. — 83. Is. Ashe: Die Hälfte des Wasserstoffatoms als Urelement und die Darstellung der Elemente als physikalische Gestalten auf dieser Grundlage. — 84. Sp. U. Pickering: Über eine neue Form des Mischungs-Kalorimeters. — 85. W. H. Perkin: Neue Beobachtungen über die magnetische Drehung der Salpetersäure, der Wasserstoff- und Ammoniumverbindungen des Chlors, Broms und Jods in Lösungen 267

Bücherschau: W. Hempel: Gasanalytische Methoden. — W. Bühler: Zwei Materien mit drei Fundamentalgesetzen nebst einer Theorie der Atome 287

Seite

Heft 4.

Ausgegeben am 29. April 1890.

W. Hecht, M. Conrad und *C. Brückner*, Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten. Vierte Abhandlung. Über den Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung. (Mit 4 Holzschnitten) . . 289

J. H. van't Hoff, Über feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern. (Mit 2 Holzschnitten) 322

V. v. Türin, Gedanken über eine vielleicht vorhandene Möglichkeit, Molekulargewichte der Metalle nach zwei neuen Methoden zu bestimmen . 340

F. Schütt, Über die Bestimmung der Molekularrefraktion fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben 349

C. M. Guldberg, Über die Gesetze der Molekularvolumina und der Siedepunkte 374

Referate: 86. Sp. U. Pickering: Isolierung eines Tetrahydrates der Schwefelsäure, welches in der Lösung existiert. — 87. Emily J. Lloyd: Osmotischer Druck, mit besonderer Beziehung auf die Arbeiten von Rüdorff und Raoult. — 88. W. Dittmar: Über die Zusammensetzung des Wassers nach Gewicht. — 89. Sp. U. Pickering: Das Gesetz der Gefrierpunkte von Lösungen. — 90. Derselbe: Notiz über das Gesetz der Erstarrungspunkte von Lösungen 383

Heft 5.

Ausgegeben am 23. Mai 1890.

H. G. Bethmann, Über die Affinitätsgrössen einiger organischen Säuren und ihre Beziehungen zur Konstitution derselben. (Mit 6 Figuren im Text) 385

F. M. Raoult u. *A. Recoura*, Über die Dampfspannung essigsaurer Lösungen 423

O. Lehmann, Die Struktur krystallinischer Flüssigkeiten. (Mit 15 Figuren im Text) 427

J. W. Retgers, Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. II. 436

M. Le Blanc, Ein Beitrag zur Kenntnis der Amalgame. (Mit 3 Figuren im Text) 467

Heft 6.

Ausgegeben am 24. Juni 1890.

F. J. Wershoven, Das elektrische Leitungsvermögen von Kadmiumsalzen bei starker Verdünnung der Lösungen und bei grossen Temperaturunterschieden. (Mit 4 Figuren im Text) 481

A. Fick, Über den Druck im Innern der Flüssigkeiten 526

O. Liebreich, Weitere Untersuchungen über den toten Raum bei chemischen Reaktionen. (Mit 40 Figuren im Text) 529

L. Th. Reicher und *Ch. M. van Deventer*, Über einige Eigentümlichkeiten von Kupferchloridlösungen in thermischer Hinsicht. (Mit 1 Textfigur) 559

O. Dieffenbach, Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Konstitution organischer Verbindungen 566

N. Menschutkin, Beiträge zur Kenntnis der Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der organischen Amine. Erster Teil: Affinitätskoeffizienten der aliphatischen Alkyljodide und Bromide 589

Seite

Fr. W. Küster, Über eine scheinbare Einschränkung des Raoult'schen Gesetzes über die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen. Schmelzpunkt isomorpher Mischungen. (Mit 2 Figuren im Text) 601

Speranski, Über den Einfluss von Glasoberflächen auf die Reaktionsgeschwindigkeit 607

Referate: 91. J. E. Marsh: Die Wirkung der Säuren auf Lackmus. — 92. M. Planck: Über die Erregung von Elektrizität und Wärme in Elektrolyten. — 93. J. J. Thomson: Über den Durchgang der Elektrizität durch heisse Gase. — 94. C. Barus: Die Änderung der Ordnung des absoluten Zahlenwertes der Zähigkeit beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustande. — 95. P. Curie: Aperiodische Präzisionswage mit unmittelbarer Ablesung der kleinen Gewichte. — 96. C. A. Bischoff: Über die Aufhebung der freien Drehbarkeit von einfach verbundenen Kohlenstoffatomen. — 97. R. Behrend: Zur Stereochemie stickstoffhaltiger Körper. — 98. A. Naumann: Stereochemisch-mechanische Betrachtungen über ein- und mehrfache Bindung der Atome und deren Übergänge in einander. — 99. C. W. Willgerodt: Zur Kenntnis der räumlichen Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Verbindungen. — 100. J. Loschmidt: Stereochemische Studien. I. — 101. G. Lunge: Das Gasvolumeter, ein Apparat zur Ersparung der Reduktionsrechnungen bei Ablesungen von Gasvolumen. — 102. Cl. Winkler: Über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen mittelst Magnesium. — 103. C. A. Bischoff und P. Walden: Über die physikalischen Konstanten der substituierten Äthenyltricarbonsäureester. — 104. V. Meyer: Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung. — 105. G. Karsten: Die internationale General-Konferenz für Mass und Gewicht in Paris 609

Bücherschau: W. Ostwald: Klassiker der exakten Wissenschaften. No. 1—12. — H. E. Roscoe: Die Spektralanalyse in einer Reihe von sechs Vorlesungen mit wissenschaftlichen Nachträgen. Dritte Auflage. — Edm. O. von Lippmann: Geschichte des Zuckers, seiner Darstellung und Verwendung seit den ältesten Zeiten bis zum Beginn der Rübenzuckerfabrikation. — Ch. Ed. Guillaume: Traité pratique de la thermométrie de précision. — C. Barus: On the thermo-electric Measurement of high Temperatures 613

Berichtigungen 616

Über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten.

Von

Svante Arrhenius.

(Aus dem Öfversigt der Stockholmer Akademie vom 11. Dezember 1889.)

1. Einleitung.

Die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen mehreren in Lösung befindlichen Körpern sind für viele wichtige Fälle untersucht und mit der Erfahrung in bester Übereinstimmung befunden worden. Die ausgedehntesten Arbeiten in dieser Richtung sind die von Ostwald[1]) und van't Hoff und Reicher;[2]) sie behandeln das Gleichgewicht zwischen einem nicht dissociierten Körper (einer Säure) und seinen beiden Jonen, welche in gleicher Menge vorhanden sind. Der Fall, dass die beiden Jonen nicht in gleicher Menge in der Lösung anwesend sind, was nur durch Zusatz eines neuen, das eine Jon enthaltenden Körpers zu Stande gebracht werden kann, ist für homogene Systeme an einigen Beispielen (schwache Säuren bei Zusatz stärkerer, Ammoniak bei Zusatz von Ammoniumsalzen) behandelt.[3]) Für heterogene Systeme (Silberacetat bei Zusatz von anderen Silbersalzen oder Acetaten) hat neulich Nernst[4]) erwiesen, dass dieselben Gleichgewichtsgleichungen gültig sind. Der etwas allgemeinere Fall von Gleichgewicht zwischen vier nicht-dissociierten Körpern und ihren vier Jonen (z. B. *KJ*, *KCl*, *HJ*, *HCl*, *K*, *H*, *J* und *Cl*), welcher schon seit lange die Aufmerksamkeit der Chemiker wegen der in diese Gruppe fallenden Erscheinungen der Verteilung einer Basis zwischen zwei Säuren (Avidität) auf sich gezogen hat, ist bisher nicht eingehend erläutert worden.[5]) Ich habe es daher unternommen, die bisher vorhandenen Messungen auf diesem Gebiet zu berechnen. Aus theo-

[1]) Ostwald, diese Zeitschr. **2**, 270. 1888; **3**, 171, 241 und 369. 1889.

[2]) van't Hoff und Reicher, diese Zeitschr. **2**, 777. 1888. [3]) Arrhenius, diese Zeitschr. **2**, 284. 1888. [4]) Nernst, diese Zeitschr. **4**, 372. 1889.

[5]) Vgl. Arrhenius, diese Zeitschr. **2**, 293. 1888.

retischen Gründen habe ich mich auf den Fall beschränkt, wo die in Betracht kommenden Elektrolyte aus einwertigen Jonen bestehen. Diese Bedingung erfüllen die meisten von Ostwalds Messungen über die Avidität der Säuren. Bei denselben wurden immer äquivalente Mengen von den zwei Säuren und der Basis gemischt; der Vollständigkeit halber habe ich deshalb auch einige Bestimmungen ausgeführt, wo dies nicht mehr der Fall war (Essig- und Ameisensäure bei Anwesenheit von Chlornatrium). Die Resultate einiger Versuche über die Zersetzung von Salzen schwacher Basen (Anilinacetat) durch Wasser, woraus hervorgeht, dass Wasser ganz wie ein Elektrolyt behandelt werden kann, hat Dr. J. Walker gütigst zu meiner Verfügung gestellt, wofür ich ihm hier meinen besonderen Dank ausspreche. Einige Versuche von mir, welche als Einleitung dienen können, betreffen das etwas einfachere Gleichgewichtsverhältnis zwischen drei Jonen und den daraus entstehenden zwei Körpern (Essigsäure und Natriumacetat, resp. Ameisensäure und Natriumformiat). Die von mir angestellten Versuche wurden im Sommer 1888 im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt und benutze ich die Gelegenheit, Herrn Prof. Ostwald meinen besten Dank für die mir dabei zu Teil gewordene Unterstützung zu sagen. Berechnet konnten diese Versuche erst werden, nachdem einige Kenntnisse über die Wirkung von Neutralkörpern auf die Inversion von Rohrzucker und die Dissociationsverhältnisse der Säuren bei höheren Temperaturen (54°) gewonnen waren, was inzwischen geschehen ist.[1])

2. Gleichgewicht zwischen Essig- oder Ameisensäure und ihren Natriumsalzen.

Die Änderung des Dissociationszustandes einer der genannten Säuren durch Zusatz von ihrem Natriumsalz wurde mittelst der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Wenn man nämlich die Menge von dissociiertem Wasserstoff (und die Korrektion wegen der anwesenden Neutralsalze) in einer in Inversion begriffenen Rohrzuckerlösung kennt, so kann man die Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Ich verfuhr daher so, dass ich diese Geschwindigkeit teils direkt beobachtete, teils mittelst der aus den Gleichgewichtsgleichungen hervorgehenden Grösse des Dissociationsgrades der untersuchten Säure berechnete. Die Vergleichung der Ergebnisse dieser beiden Operationen zeigt offenbar, innerhalb welcher Grenzen die Gleichgewichtsgleichungen gelten, vorausge-

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. 4, 96 und 226. 1889.

setzt, dass die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aus dem Dissociationsgrade richtig ist. Prinzipiell ist diese Behandlung des Problems genau dieselbe wie die Berechnung der Geschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat durch Ammoniak bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen. Während aber bei dieser Reaktion die grösste Schwierigkeit dadurch entsteht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich mit der Zeit erheblich ändert, so ist bei der Inversion die Geschwindigkeit konstant, die anwesenden Neutralsalze üben aber einen recht beträchtlichen Einfluss aus, was in dem anderen Falle nicht störend wirkt.

Die Versuche zur Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit wurden genau in derselben Weise ausgeführt, wie die vorher von mir bei dem Studium der Einwirkung von Neutralkörpern angestellten. Die Versuchstemperatur war 54·3°.

Die Berechnung geschieht in folgender Weise. Sei x der Dissociationsgrad der Säure, d. h. der dissociierte Bruchteil der Säuremenge, d der Dissociationsgrad des zugesetzten Salzes, V die Verdünnung der Säure, d. h. das Volumen (in Litern), in welchem 1 Grammmolekel der Säure aufgelöst ist und n die Anzahl Salzmolekel in diesem Volumen, so gilt die Gleichung:

$$(nd + x)x = K.V(1 - x). \qquad (1)$$

K ist die sogenannte Dissociationskonstante, deren Grösse aus dem Leitungsvermögen der Säure berechnet werden kann. Für Essigsäure ist diese aus früher angestellten Versuchen zu $K = 1{\cdot}622.10^{-5}$ bei 52° und $K = 1{\cdot}615.10^{-5}$ (bei 54·3°)

(durch eine kleine Extrapolation) berechnet.[1])

Ameisensäure bietet eine eigentümliche Schwierigkeit, indem die Grösse K sich nicht als konstant erweist, sondern mit zunehmender Verdünnung merkbar abnimmt. Einige Bestimmungen bei 25° und 54·3° ergaben folgende Resultate:

Leitungsvermögen der Ameisensäure.

Gehalt	μ_{25}	K_{25}	$\mu_{54\cdot3}$	$K_{54\cdot3}$
0·2	118·3	$2{\cdot}05.10^{-4}$	157·4	$1{\cdot}82.10^{-4}$
0·04	249·4	$1{\cdot}89.10^{-4}$	334	$1{\cdot}69.10^{-4}$
$1:\infty$	3760		5310	

Unter „Gehalt“ steht die Anzahl der in einem Liter gelösten Grammmolekel, μ_{25} und $\mu_{54\cdot3}$ sind die mit 10^8 (S. E.) multiplizierten

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. **4**, 100. 1889. Ich benutze diese Gelegenheit, einen Druckfehler in der Tabelle für Essigsäure zu korrigieren. μ_{52} für den Gehalt 0·01 ist gleich 199·5 (anstatt 194·5) zu setzen. Ausserdem ist auf S. 103 und 104 in den Formeln statt 2·35 2·30 zu schreiben.

molekularen Leitungsvermögen bei 25° uud 54·3°. Da alle unten angeführten Versuche mit Ameisensäure bei einem Gehalt von 0·25 ausgeführt sind, so habe ich (mittelst einer unbedeutenden Extrapolation) folgenden Wert von K bei dem Gehalt 0·25 und 54·3° berechnet.

$$K = 1{\cdot}83.10^{-4}.$$

Die genannte Abnahme von K mit zunehmender Verdünnung, welche früher beobachtet worden ist,[1]) konnte bei diesen Versuchen nicht wohl der Oxydation der Säure durch das Platinschwarz an den Elektroden zugeschrieben werden, da das Leitungsvermögen der verdünnteren Lösung, nachdem dieselbe eine Nacht lang in Berührung mit den Elektroden gestanden, eigentümlich genug, nur um 1·5 Prozent abgenommen hatte. Der während des Verlaufes eines einzelnen Versuches entstehende Fehler konnte also gänzlich vernachlässigt werden, was auch deutlich aus den Messungen selbst hervorging.

Ausser K und der bekannten Verdünnung V kommt in Formel (1) eine Grösse vor, die als bekannt vorausgesetzt wird, nämlich nd. n ist ohne weiteres durch die Versuchsumstände gegeben, d, der Dissociationsgrad des Salzes, aber nicht, streng genommen. Je grösser x wird, desto kleiner muss d ausfallen. Wenn d_1 der Dissociationsgrad bei dem Gehalt $\frac{n}{V}$ (also wenn keine Säure anwesend wäre) ist, so ist d etwas kleiner als d_1, indem d dem Gehalt $\left(\frac{nd+x}{d}\right):V$ entspricht. Der Dissociationsgrad ändert sich aber äusserst wenig mit dem Gehalt und $x:d$ ist in allen hier vorkommenden Fällen gegen n sehr klein, so dass man praktisch genommen d immer gleich d_1 setzen kann. Eine nähere Untersuchung zeigt, dass in dem ungünstigsten Falle die diesbezügliche Korrektion etwa den Wert von 0·5 Prozent erreicht und im allgemeinen gänzlich innerhalb der Versuchsfehler fällt. Der Dissociationsgrad der anwesenden Salze kann daher ohne merkbare Fehler berechnet werden, als ob die schwache Säure nicht anwesend wäre. Der Dissociationsgrad des Natriumacetats bei 54·3° (eigentlich bei 52°) kennt man aus älteren Bestimmungen.[2]) Da weiter nach allen bisherigen Versuchen der Dissociationsgrad zwei so nahe verwandter Salze wie *Na*-Acetat und *Na*-Formiat nicht merkbar verschieden ist,[3]) so habe ich auch für *Na*-For-

[1]) Vgl. Ostwald, diese Zeitschr. **3**, 174. 1889.

[2]) Arrhenius, diese Zeitschr. **4**, 99. 1889. Tabelle A. Der Dissociationsgrad der Salze ändert sich so wenig mit der Temperatur, dass er bei 52° und 54·3° gleich gesetzt werden kann.

[3]) Ostwald, diese Zeitschr. **2**, 845. 1888.

miat dieselben Werte verwendet. Der Dissociationsgrad d ist also für die Gehalte 0·5, 0·1, 0·01 und 0·001 bekannt. Um ihn für zwischenliegende Werte des Gehaltes zu ermitteln, habe ich Interpolationen nach dem Grundsatz ausgeführt, dass wenn die Verdünnung (oder der Gehalt) in einer geometrischen Progression wächst (abnimmt), so nimmt der Dissociationsgrad in einer arithmetischen Progression zu.[1])

Man kennt daher alle Grössen, welche erforderlich sind, um x, d. h. den Dissociationsgrad der untersuchten Säure nach Gleichung (1) zu berechnen. Am einfachsten geschieht dies durch succesive Annäherung, indem man als erste Annäherung $x = 0$ in den beiden Klammern setzt. Schon die zweite Annäherung genügt in den meisten Fällen.

Nachdem jetzt x und damit $x:V$, d. h. der Gehalt der Lösung an dissociiertem Wasserstoff, wie auch die anwesende Salzmenge bekannt ist, berechnet man die Inversionsgeschwindigkeit mit Hilfe der früher gewonnenen Erfahrungen[2]) folgendermassen.

Es wird zuerst die Reaktionsgeschwindigkeit der 0·0125-normalen Chlorwasserstoffsäure bei der gegebenen Temperatur (54·3°) gemessen. Diese wurde gefunden:

$$\varrho = 4{\cdot}69 \,.\, 10^{-3} \text{ pro Minute } (0{\cdot}0125\, HCl)$$

oder 60mal kleiner, wenn man in Sekunden rechnet. Mit anderen Worten, in einer Minute werden 4·69 pro Mille von der anwesenden Rohrzuckermenge invertiert. Daraus werden die Reaktionsgeschwindigkeiten von 0·25-normaler Ameisen- und Essigsäure bei derselben Temperatur berechnet. Diese berechneten Werte sind:

$$\varrho = 2{\cdot}54 \,.\, 10^{-3} \text{ pr. Min. } (0{\cdot}25\, HCOOH)$$

und

$$\varrho = 0{\cdot}74 \,.\, 10^{-3} \text{ pr. Min. } (0{\cdot}25\, CH_3COOH).$$

Aus diesen beiden Werten als Ausgangspunkten wurden die anderen Reaktionsgeschwindigkeiten (ϱ) unter Annahme von Proportionalität zwischen ϱ und Gehalt an dissociiertem Wasserstoff ($x:V$) bestimmt und nachher für die anwesende Salzmenge korrigiert. Da die Wirkungen äquivalenter Mengen von verschiedenen Salzen von derselben Grössenordnung sind, und es unmöglich ist, die Wirkung von *Na*-Acetat und *Na*-Formiat direkt zu ermitteln, so wurde die Korrektion für diese Salze gleich derjenigen für *NaCl* angenommen, welche gewissermassen ein

[1]) Dass diese Interpolationsmethode sehr zuverlässige Resultate ergiebt, kann man aus den Messungen von Kohlrausch (Wied. Ann. **26**, 161) und Ostwald (l. c.) ersehen. Sie ist schon lange benutzt worden (Arrhenius, Bihang der Stockholmer Ak. **8**, Nr. 13, S. 25. 1884).

[2]) Arrhenius, diese Zeitschr. **4**, 240 und 246. 1889.

Mittel von den Korrektionen für die verschiedenen untersuchten Salze ist.[1]) Diese Korrektion beträgt für 0·1-normales Salz 6·3 Prozent und ist dem Salzgehalt proportional.

In dieser Weise wurden die berechneten Werte der nachfolgenden kleinen Tabellen ermittelt. Die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten sind zum Vergleich nebenbei geschrieben.

Tabelle A.

Reaktionsgeschwindigkeit der Ameisensäure bei Anwesenheit von Natriumformiat.

		ϱ beob.	ϱ ber.
0·25 $HCOOH$		2·55	2·54
„	+ 0·025 $NaCOOH$	0·72	0·75
„	+ 0·1 „	0·24	0·24
„	+ 0·25 „	0·118	0·117

Tabelle B.

Reaktionsgeschwindigkeit der Essigsäure bei Anwesenheit von Natriumacetat.

		ϱ beob.	ϱ ber.
0·25 CH_3COOH		0·75	0·74
„	+ 0·0125 $NaCH_3COO$	0·122	0·129
„	+ 0·025 „	0·070	0·070
„	+ 0·05 „	0·040	0·038
„	+ 0·125 „	0·019	0·017
„	+ 0·25 „	0·0105	0·0100

Die angeführten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit sind in Minuten gerechnet und mit 10^{-3} zu multiplizieren. Wie man aus dem Vergleich der beobachteten mit den berechneten Ziffern ersieht, ist die Übereinstimmung so gut, als man überhaupt erwarten kann.

Aus Gleichung (1) können wir eine Schlussfolgerung ziehen, welche im folgenden bei übersichtlichen Ableitungen häufig benutzt werden wird. Für schwache Säuren ist x (der Dissociationsgrad) bei Anwesenheit von (stark dissociierten) Salzen äusserst klein, so dass x gegen 1 und gegen nd, wenn n nicht sehr klein ist ($n > 0{\cdot}1$), gänzlich verschwindet. Da nun weiter d (für die Salze) beinahe von der Verdünnung unabhängig ist, so kommen wir zu dem Resultat, dass der Dissociationsgrad (die Stärke) einer schwachen Säure bei Anwesenheit von Salzen in demselben Lösungsmittel der Salzmenge annähernd umgekehrt proportional ist.

Aus dem Erfolge der im vorigen benutzten Rechnungsweise, wobei vorausgesetzt wurde, dass die Salze der schwachen Säuren genau ebenso wirken, wie diejenigen der starken Säuren, ersieht man auch,

[1]) Arrhenius, l. c. S. 240.

dass zwischen diesen beiden Gruppen keine Verschiedenheit besteht, wie früher allgemein angenommen wurde.

3. Gleichgewicht zwischen schwachen Säuren ($HCOOH$ und CH_3COOH), Chlorwasserstoff und ihren Natriumsalzen.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass zu einer bestimmten Menge der schwachen Säure eine bestimmte Menge $NaCl$ zugesetzt wurde, worauf man das Gemisch auf Rohrzucker (als Lösung zugesetzt) invertierend wirken liess. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit geschah in gewöhnlicher Weise. Betreffend der Berechnung der Versuche machen wir folgende Bemerkungen.

α) Berechnung des Dissociationsgrades der gemischten Körper. In der Mischung existieren die vier Körper $NaCl$, HCl, schwache Säure und ihr Na-Salz. Von diesen sind alle ausser der schwachen Säure stark dissociiert und somit ändert sich ihr Dissociationsgrad sehr wenig mit der Verdünnung. Man berechnet daher durch eine erste Annäherung, wie viel HCl vorkommt, auch kann man dies approximativ nach der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit schätzen (hierbei ist eine sehr grobe Annäherung genügend). Danach bestimmt man den Totalgehalt, d. h. den Gehalt an zugesetztem $NaCl$ (dieses Salz hat sich wohl teilweise in Na-Salz der schwachen Säure umgesetzt, die Summe ist aber konstant) plus den Gehalt an HCl und ermittelt aus Tabellen[1]) den Dissociationsgrad der drei stark dissociierten Körper für diesen Gehalt. (Man vernachlässigt hierbei die dissociierten Teile der schwachen Säure, welche den Totalgehalt nur äusserst wenig und noch weniger den Dissociationsgrad der drei genannten Körper beeinflussen). Es erübrigt jetzt, den Dissociationsgrad der schwachen Säure zu finden.

Angenommen, wir haben es mit Essigsäure zu thun, dann existieren in der Lösung folgende vier

Körper	CH_3COOH	$NaCH_3COO$	HCl	$NaCl$
in den Mengen (g-Mol.)	a	b	c	e
mit dem Dissociationsgrad	d_1	d_2	d_3	d_4

in V Volumen. Es soll also für die Essigsäure folgende Gleichung gelten:

(Menge diss. H) $\times$ (Menge diss. CH_3COO) $= K.V$ (Menge nicht-diss. CH_3COOH)

oder $$(ad_1 + cd_3)\ (ad_1 + bd_2) = K.V.\ a\ (1 - d_1).$$

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. **4**, 99 und 100. 1889. (Tabelle A.)

Nun ist aber[1])

$$bd_2 . cd_3 = ad_1 . ed_4 \qquad (2)$$

also $$ad_1 \ (ad_1 + bd_2 + cd_3 + ed_4) = K.V. \ a \ (1 - d_1). \qquad (3)$$

Diese Gleichung (3) ist dieselbe wie Gleichung (1), wenn wir setzen:

d_1 (in 3) $= x$ (in 1); $(bd_2 + cd_3 + ed_4)$: a (in 3) $= nd$ (in 1).

d_1 in (3) hat dieselbe Bedeutung wie x in (1), nachdem alle beide den Dissociationsgrad der schwachen Säure bedeuten. nd in (1) ist die Anzahl dissociierter Molekel von stark dissociierten Körpern (*Na*-Salz der schwachen Säure), welche in den Volumen V enthalten sind, worin 1 Grammmolekel der schwachen Säure sich befindet. Ebenso ist $(bd_2 + cd_3 + ed_4)$: a in (3) die Anzahl dissociierter Molekel von stark dissociierten Körpern, welche in dem Volumen $V:a$ enthalten sind, worin 1 Grammmolekel Essigsäure sich befindet. $V:a$ in (3) entspricht auch V in (1). Daraus die Regel:

Wenn eine schwache Säure in einer mehrere stark dissociierte Körper enthaltenden Lösung sich befindet, so berechnet man den Dissociationsgrad der schwachen Säure in derselben Weise, wie wenn die dissociierten Teile der genannten Körper dissociierte Teile eines Salzes (z. B. des *Na*-Salzes) dieser Säure wären.

β) Wenn man den Dissociationsgrad der vier Körper kennt, so bietet es nachher keine Schwierigkeit, die relativen Mengen derselben nach (2) zu berechnen. Diese Gleichung bedeutet:

(diss. Menge $NaCH_3COO$) (diss. Menge HCl) = (diss. Menge CH_3COOH) (diss. Menge $NaCl$).

Wenn also am Anfang 1 Grammmolekel Essigsäure mit n Grammmolekel $NaCl$ zusammengebracht wird und x Grammmolekel davon sich in HCl und *Na*-Acetat umsetzen, so ist:

$$d_2 x . d_3 x = d_1 (1 - x) d_4 (n - x). \qquad (4)$$

Das aus dieser Gleichung durch eine erste Annäherung berechnete x wird, wie oben angedeutet, zur Berechnung des Totalgehaltes verwendet. Wie für Essigsäure, so wird natürlich auch für Ameisensäure die Rechnung geführt. Ich gehe daher zu den Beobachtungsdaten über.

---

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. **2**, 293. 1888.

Tabelle C. Gleichgewichtsverhältnisse in Mischungen von 0·25-normaler Ameisensäure mit verschiedenen Mengen Chlornatrium.

	Reaktionsgeschw. ϱ beob.	Reaktionsgeschw. ϱ ber.	Menge gebild. $HCl(x)$ auf $(1-x)$ Mol. $HCOOH$
0·25 $HCOOH$	2·55	2·54	—
„ + 0·025 $NaCl$	2·76	2·63	0·0219
„ + 0·1 „	3·19	2·93	0·0296
„ + 0·25 „	3·61	3·30	0·033

Tabelle D. Gleichgewichtsverhältnisse in Mischungen von 0·25-normaler Essigsäure mit verschiedenen Mengen Chlornatrium.

0·25 CH_3COOH	0·75	0·74	—
„ + 0·025 $NaCl$	0·83	0·83	0·0081
„ + 0·05 „	0·85	0·87	0·0088
„ + 0·125 „	0·99	0·97	0·0096
„ + 0·25 „	1·05	1·16	0·0102
„ + 0·5 „	1·20	1·32	0·0109

Die berechneten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit findet man in der Weise, dass man, wie in dem vorigen Abschnitt, die Geschwindigkeit unter Annahme von Proportionalität zur Menge dissociierten Wasserstoffs auswertet und nachher für die anwesende Salzmenge korrigiert.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung für verdünnte Lösungen sehr gut; für mehr konzentrierte ist die Abweichung grösser, obgleich nicht bedeutend. Dies steht ohne Zweifel damit in Zusammenhang, dass alle Rechnungen auf diesem Gebiet nur für sehr verdünnte Lösungen streng gültig sind, und dass für konzentriertere Lösungen Korrektionsglieder eintreten, deren Grösse man noch nicht übersehen kann.

Bei einer Betrachtung der letzten Kolumne in Tabelle *D* fällt es auf, dass die Menge (x) von freigewordener Chlorwasserstoffsäure beinahe konstant ist, indem dieselbe zwischen 0·8 und 1·1 Prozent der angewandten Essigsäuremenge (0·25 Grammmolekel) schwankt. Die Ursache dieser Erscheinung ist nicht schwer einzusehen. In erster Annäherung können wir die Menge von HCl gegen diejenige der anwesenden Salze vernachlässigen. Der Dissociationsgrad (d_1) der Essigsäure wird daher sehr nahe der Menge von zugesetztem $NaCl$ umgekehrt proportional, und da x gegen n sehr klein ist und d_4 (der Dissociationsgrad des $NaCl$) sehr wenig mit der Verdünnung variiert, so wird in Gleichung (4) das rechte Glied annähernd konstant. Da nun ebenfalls d_2 und d_3 sehr wenig von der Verdünnung abhängig sind, so muss x (die Menge HCl) auch sehr nahe konstant ausfallen (sobald n nicht all zu klein ist). In etwas geringerem Grade gilt dies auch für Tabelle *C*

(hier ist die Menge von HCl nicht so ganz verschwindend gegen die Menge von $NaCl$). Ich hebe dies hervor, da nach den bisherigen Anschauungen (Guldberg-Waagesches Gleichgewichtsgesetz) die Menge von freiem Chlorwasserstoff annähernd proportional der Quadratwurzel aus der zugesetzten $NaCl$-Menge variieren sollte[1]), also in Tabelle C im Verhältnis 1 : 3·2 und in Tabelle D im Verhältnis 1 : 4·5. Anstatt dessen sind die jetzt berechneten Verhältnisse 1 : 1·5 und 1 : 1·3 und die beobachteten 1 : 1·6 und 1 : 1·2.[2])

Ich gehe jetzt zu den Versuchen über, welche mit konstanter Menge Salz (0·25-norm. $NaCl$) und variablen Mengen Säure angestellt sind.

Tabelle E. Gleichgewichtsverhältnisse in Mischungen von 0·25-normalem Chlornatrium und verschiedenen Mengen Ameisensäure.

		Reaktionsgeschw. ϱ beob.	Reaktionsgeschw. ϱ ber.	Menge gebild. $HCl(x)$ auf $(1-x)$ Mol. $NaCl$
0·25 $NaCl$	+ 0·025 $HCOOH$	1·04	1·14	0·012
„	+ 0·10 „	2·11	2·32	0·024
„	+ 0·25 „	3·61	3·30	0·033

Tabelle F. Gleichgewichtsverhältnisse in Mischungen von 0·25-normalem Chlornatrium und verschiedenen Mengen Essigsäure.

0·25 $NaCl$	+ 0·025 CH_3COOH	0·31	0·34	0·0030
„	+ 0·05 „	0·43	0·48	0·0042
„	+ 0·1 „	0·64	0·69	0·0061
„	+ 0·25 „	1·05	1·16	0·0102
„	+ 0·5 „	1·51	1·54	0·0135

In diesem Falle gilt das Guldberg-Waagesche Gleichgewichtsgesetz mit ziemlich grosser Annäherung, weil der Dissociationsgrad der Säure, wegen der sehr nahe konstanten Menge von anwesenden stark dissociierten Körpern, selbst sehr nahe konstant bleibt. Es wird also, mit Anwendung einer ähnlichen Betrachtung wie die im vorigen Fall be-

---

[1]) Auch nach der von van't Hoff vorgeschlagenen Theorie (Handlingar der Stockholmer Ak. **21**, Nr. 17, S. 28. 1886. Diese Zeitschr. **1**, 481. 1886) würde dies sehr nahe der Fall sein. (In dieser Theorie sind noch nicht die dissociierten Teile der Elektrolyte berücksichtigt.)

[2]) Da beinahe aller dissociierte Wasserstoff vom freien HCl herrührt, so muss, wenn die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit a, die berechnete b und die mit diesem b-Wert zusammengehörige Menge HCl x ist, nach der bisher befolgten Rechnungsweise die wirkliche Menge von HCl, welche die Geschwindigkeit a zu bewirken vermag, sehr nahe gleich $\frac{a}{b} \cdot x$ sein, was ich oben als beobachtete Menge Chlorwasserstoff zur Berechnung des letzten Verhältnisses verwendet habe. Diese Rechnungsweise beruht darauf, dass a und b sehr nahe gleich sind.

nutzte, die Menge von freiem Chlorwasserstoff sehr nahe der Quadratwurzel aus der Menge der Säure proportional.[1]) Da hier überall die Salzmenge gleich gross ist, können wir die Reaktionsgeschwindigkeit (mit genügender Annäherung) der „beobachteten" x-Menge proportional setzen. Es verhalten sich die drei Quantitäten wie:

Quadratwurzel aus der Säuremenge	1 : 2 : 3·2	aus Tabelle E.
x beob. = Reaktionsgeschwindigkeit	1 : 2·03 : 3·5	
x ber.	1 : 2·00 : 2·8	
Quadratwurzel aus der Säuremenge	1 : 1·41 : 2 : 3·2 : 4·5	aus Tabelle F.
x beob.	1 : 1·39 : 2·06 : 3·4 : 4·9	
x ber.	1 : 1·40 : 2·03 : 3·4 : 4·5	

Zuletzt gebe ich eine Bestimmung mit anderen Mengen:

	ϱ beob.	ϱ ber.	x
$0·1\ NaCl + 0·1\ CH_3COOH$	0·58	0·58	0·0149

Aus dieser Beobachtung geht hervor, was auch zu erwarten war, dass die Essigsäure mit zunehmender Verdünnung stärker wird, indem sie mit gleichen Mengen $NaCl$ in 0·25-normaler Lösung nur 0·92 Prozent (berechnet 1·02 Prozent) des Chlorwasserstoffes frei macht, dagegen in 0·1-normaler Lösung 1·48 Prozent (berechnet 1·49 Prozent) des HCl auszutreiben vermag. Dieses Verhalten der schwachen Säuren ist schon lange vermutet[2]), stimmt aber nicht mit der Guldberg-Waageschen Gleichung.

4. Die sogenannte Avidität (Thomsen).

Aus dem Vorigen dürfte es schon klar sein, dass in der Gleichung (4) $d_1 d_4 : d_2 d_3$ in keiner Weise als konstant angesehen werden darf.[3]) $d_4 : d_2 d_3$ ist für den oben behandelten Fall einigermassen konstant, d_1 aber ändert sich in höchstem Grade mit der Konzentration. Nun würde Gleichung (4) in die Guldberg-Waagesche übergehen, wenn $d_1 d_4 : d_2 d_3$ konstant wäre. Auf die Guldberg-Waagesche Theorie bauend hat Thomsen die Grösse $\sqrt{d_1 d_4 : d_2 d_3}$ als eine für die verschiedenen Säuren charakteristische Konstante angesehen und dieselbe

[1]) Die van't Hoffsche Theorie würde für diesen Fall verlangen, dass die Menge $HCl(x)$ der vierten Wurzel aus der Säuremenge annähernd proportional wäre. Sie stimmt also auch in diesem Falle nicht mit der Erfahrung.

[2]) Arrhenius, Bihang der Stockh. Ak. **8**, Nr. 14, S. 46. 1884. Vgl. Ostwald, Journ. f. pr. Ch. (2) **31**, 307. 1885.

[3]) Für den Fall, dass die zwei konkurrierenden Säuren alle beide sehr stark oder schwach sind, welcher Fall bisher nicht untersucht worden ist, findet man diese Voraussetzung recht nahe erfüllt.

die Aviditat der betreffenden Säure (hier Essig- oder Ameisensäure), wenn diejenige von *HCl* gleich 1 gesetzt wird, genannt.

Thomsen untersuchte selbst die Avidität der Schwefelsäure und fand dieselbe (in Bezug auf *HCl*) innerhalb der Versuchsfehler bei verschiedenen Versuchsanordnungen konstant. Die Versuchsfehler waren nicht unbedeutend, und ausserdem sind Schwefelsäure und Salzsäure alle beide starke Säuren, unter welchen Umständen die Abweichungen von dem Guldberg-Waageschen Gesetz klein sind. Auf diese Versuche fussend suchte Thomsen die Avidität, welche er für eine Konstante der Säuren ansah, durch Vergleichung mit Schwefelsäure zu bestimmen.

Es ist nicht möglich, diese scheinbar einfachen Versuche, welche durch die Bildung saurer Salze in der Wirklichkeit sehr verwickelt waren, mit unseren jetzigen Kenntnissen zu berechnen. Dagegen liegen andere Versuche von Ostwald vor, welche mit einbasischen Säuren ausgeführt sind und daher eine wertvolle Gelegenheit zur Prüfung der Theorie geben, weshalb wir dieselben unten berechnen wollen. Die Berechnungsweise ist im wesentlichen dieselbe, welche im vorigen Abschnitt angewendet worden ist, eine Vereinfachung entsteht dadurch, dass die Grösse n in Gleichung (4) gleich 1 ist, d. h. dass äquivalente Mengen von Salz und Säure gemischt worden sind. Es wurden nämlich normale Lösungen von den zwei konkurrierenden Säuren und der zu untersuchenden Basis angefertigt und nachher in gleichen Volummengen zusammengegossen. Aus dem Totalvolumen, welches verschieden ausfällt, je nachdem das eine oder das andere Salz entsteht, kann man durch Interpolation beurteilen, wie viel von dem einen und wie viel von dem anderen Salz gebildet worden ist. Es ergab sich, dass dieselben Resultate mit den drei verschiedenen Basen (*KOH*, *NaOH* und NH_3) erhalten wurden, was ja auch leicht zu verstehen ist, da *K*-, *Na*- und NH_4-Salze so gut wie vollkommen gleich viel dissociiert sind (bei gleichem Gehalt). Bevor ich die Ostwaldsche Tabelle wiedergebe, will ich ein bequemes, nicht ganz strenges, aber für gewöhnlich genügendes Verfahren, die Grösse der Avidität zu bestimmen, ableiten.

Nehmen wir erst an, wir haben zwei schwache Säuren, welche konkurrieren (z. B. Ameisen- und Essigsäure). Seien K_3 und K_1 die Dissociationskonstanten dieser beiden Säuren, so wird in Gleichung (4)

$$d_2 . d_3 x^2 = d_1 d_4 (1-x)^2$$

der Dissociationsgrad der Ameisensäure (d_3) bestimmt durch die Formel

$$(n + d_3) d_3 = 3 . K_3 (1 - d_3) \qquad (5)$$

(indem $V=3$ ist), wenn n die Anzahl dissociierter Salzmolekel in der Mischung ist. Ebenso wird für die Essigsäure

$$(n+d_1)d_1=3.K_1(1-d_1). \tag{5a}$$

Nun sind (bei nicht allzu grossen Verdünnungen) d_1 und d_3 gegen 1 und gegen n (n etwa $=0{\cdot}67$) verschwindend. Ebenso ist der Dissociationsgrad des Natriumacetates (d_2) sehr nahe demjenigen des Natriumformiates (d_4) bei dem gleichen Gehalt gleich (es ist ja hier der Gesamtgehalt massgebend). Es wird also:

$$\frac{x^2}{(1-x)^2}=\frac{3K_1}{3K_3} \text{ oder } \frac{x}{1-x}=\frac{\sqrt{K_1}}{\sqrt{K_3}}.$$

$x:(1-x)$ ist das Verhältnis zwischen den gebildeten Mengen von Natriumacetat und Natriumformiat, d. h. die Avidität der Essigsäure zu derjenigen der Ameisensäure. Nun ist weiter der Dissociationsgrad (y_1) bei der Verdünnung V bestimmt durch die Gleichung

$$y_1^2=K_1V(1-y_1)$$

oder

$$y_1=\sqrt{K_1V},$$

da y_1 gegen 1 sehr klein ist. Ebenso ist nach derselben Annäherung für Ameisensäure:

$$y_3=\sqrt{K_3.V}.$$

Es ist daher

$$\frac{x}{1-x}=\frac{\sqrt{K_1}}{\sqrt{K_3}}=\frac{y_1}{y_3} \tag{6}$$

oder die Aviditäten der zwei Säuren verhalten sich sehr nahe wie die Dissociationsgrade derselben bei gleichen (nicht allzu grossen) Verdünnungen.

Gehen wir nun zu dem Fall über, dass die eine Säure stark ist (z. B. HCl), die andere schwach (z. B. CH_3COOH). Für dieses Beispiel ist bei $V=3$

$$d_2(NaCH_3COO)=0{\cdot}67,\ d_3(HCl)=0{\cdot}86,\ d_4(NaCl)=0{\cdot}76$$

und nach (5a)

$$d_1=3K_1:(0{\cdot}76).$$

Man kann nämlich d_1 gegen n und gegen 1 vernachlässigen und, da beinahe ausschliesslich $NaCl$ und sehr wenig $NaCH_3COO$ und HCl in der Lösung vorhanden ist, die Totalmenge an dissociierten Molekeln gleich $0{\cdot}76$ setzen.

Es wird also aus (4)

$$x^2:(1-x)^2=\sqrt{3K_1}:\sqrt{0{\cdot}67.0{\cdot}86}$$

oder

$$x:(1-x)=\sqrt{3K_1}:(0{\cdot}76)$$

Nun ist $\sqrt{3K_1}$ der Dissociationsgrad der Essigsäure bei der Verdünnung 3 (der untersuchten Verdünnung) und 0·76 weicht von dem Dissociationsgrade des HCl bei derselben Verdünnung nicht bedeutend (etwa um 10 Prozent) ab. Da nun die übrigen starken Säuren (und ihre Salze) dem Chlorwasserstoff (resp. seinen Salzen) äusserst ähnlich sind, so gilt es allgemein (für einbasische Säuren), dass die Aviditäten zweier Säuren bei einer gegebenen Verdünnung sich annähernd verhalten wie ihre Dissociationsgrade bei derselben Verdünnung (bei Abwesenheit von fremden Körpern).

Dieser Satz ist eigentlich nur für die schwachen Säuren sehr nahe streng gültig. Inzwischen habe ich auch für die anderen das Teilungsverhältnis (unter ber.$_2$) nach dieser bequemen Regel berechnet. Unter ber.$_1$ stehen die etwas umständlicher aber strenger berechneten Werte (wie in den vorigen Abschnitten berechnet), unter beob. Ostwalds Ziffern.

Tab. G. Teilungsverhältnisse der Säuren (Gehalt = 0·33) nach Ostwald.[1])

		beob.	ber.$_1$	ber.$_2$	G.-W.
1.	Salpetersäure : Dichloressigsäure	0·76	0·70	0·69	0·60
2.	Chlorwasserstoff : „	0·74	0·70	0·69	0·60
3.	Trichloressigsäure : „	0·71	0·70	0·69	0·60
4.	Dichloressigsäure : Milchsäure	0·91	0·95	0·95	0·81
5.	Trichloressigsäure : Monochloressigsäure	0·92	0·92	0·91	0·76
6.	„ : Ameisensäure	0·97	0·96	0·97	0·85
7.	Ameisensäure : Milchsäure	0·54	0·55	0·56	0·53
8.	„ : Essigsäure	0·76	0·77	0·75	0·63
9.	„ : Buttersäure	0·80	0·79	0·79	0·66
10.	„ : Isobuttersäure	0·81	0·79	0·79	0·66
11.	„ : Propionsäure	0·79	0·80	0·80	0·64
12.	„ : Glykolsäure	0·44?	0·54	0·53	0·52
13.	Essigsäure : Buttersäure	0·53	0·53	0·54	0·52
14.	„ : Isobuttersäure	0·53	0·53	0·54	0·52

Die Bedeutung der beobachteten Ziffern ist die folgende. Wenn man 1 l der zwei Säuren in Normallösung mit 1 l Normallösung von $NaOH$ (NH_3 oder KOH) vermischt, so verbraucht die stärkere, zuerst geschriebene Säure einen so grossen Bruchteil der Basis, wie verzeichnet steht; so z. B. wenn man 1 l von den drei Normallösungen von HNO_3, $CHCl_2COOH$ und $NaOH$ vermischt, so verbraucht die Salpetersäure 0·76 Teile und die Dichloressigsäure $1 - 0{\cdot}76 = 0{\cdot}24$ Teile der Natronlauge. Die unter beob. angegebene Zahl ist das Mittel von den drei (mittelst $NaOH$, KOH und NH_3) von Ostwald bestimmten.

[1]) Ostwald, Journ. f. prakt. Ch. (2) **18**, 328. 1878.

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten Zahlen und den unter ber.$_1$ stehenden ist auffallend gut[1]). Die mit einem ? markierte Ausnahme wird ohne Zweifel bei einer näheren Untersuchung verschwinden. Innerhalb 1 bis 2 Einheiten der letzten Dezimale, welche nach den Ziffern von Ostwald (vergl. Lehrbuch, 1. Aufl. 2, 786, Tabelle) den Wert der Beobachtungsfehler darstellt, sind die Ziffern der zwei ersten Kolumnen gleich. Einige Beobachtungen mit Dichloressigsäure geben etwas höhere Differenzen, was vielleicht mit der grossen Änderung des Dissociationsgrades dieser Säure durch starke Elektrolyten zusammenhängt.

Man sieht auch, dass die unter ber.$_2$ gegebenen Ziffern sehr nahe mit den unter ber.$_1$ stehenden übereinstimmen, obgleich bei den erstgenannten, besonders für die stärkeren Säuren, in der Rechnung einige kleinere Quantitäten vernachlässigt sind. Dies zeigt, dass man ohne bedeutenden Fehler diese bequeme Berechnungsweise (für welche die nötigen Ziffern in grosser Menge vorhanden sind) verwenden kann, d. h. dass die Aviditäten zweier Säuren (wenn sie um eine äquivalente Menge Basis konkurrieren) sich verhalten wie die Dissociationsgrade der zwei Säuren (ohne Zusatz) bei derselben Verdünnung. Daraus folgt auch die Richtigkeit einer aus der Guldberg-Waageschen Theorie gefolgerten Regel, dass die relative Avidität ($a_1 : a_2$) zweier Säuren (A_1 und A_2) gleich dem Produkt der relativen Avidität ($a_1 : a_3$) der ersten Säure (A_1) zu einer dritten (A_3) mit der relativen Avidität ($a_3 : a_2$) dieser Säure (A_3) zu der zweiten (A_2). Diese Regel ist auch durch die Erfahrung bestätigt worden.

Unter G.-W. habe ich eine vierte Kolumne tabelliert, welche unter der Voraussetzung berechnet worden ist, dass die Aviditätszahlen sich verhalten würden wie die Quadratwurzeln aus den Dissociationsgraden der Säuren. Diese Voraussetzung ist eine Folgerung aus der Guldberg-Waageschen Theorie, nach welcher der Wirkungskoeffizient (Affinitätskoeffizient) einer Säure eine für die Säure charakteristische Konstante ist. Dieser Wirkungskoeffizient ist aber nichts anderes als der Dissociationsgrad der Säure und daher für schwache Säuren im höchsten Maass variabel. So z. B. erhellt aus der Tabelle *B*, dass derselbe für 0·25-normale Essigsäure durch Zusatz von 0·25-normalem Natriumacetat auf etwa $^1/_{80}$ des Wertes ohne Zusatz erniedrigt wird. Gerade diese Erniedrigung des Dissociationsgrades durch stark dissociierte

[1]) Die Werte der Dissociationskonstanten k sind aus Ostwalds Arbeit (diese Zeitschr. 3, 171 und 241. 1889) entnommen.

Elektrolyte bewirkt es auch, dass in der vorigen Tabelle keine Übereinstimmung zwischen der ersten und vierten Kolumnen (als in Bezug auf die Reihenfolge) zu finden ist.

Die grosse Bedeutung, welche man bisher dem Satze, dass die Teilungskoeffizienten (Aviditäten) sich wie die Quadratwurzeln aus den Geschwindigkeitskoeffizienten (Dissociationsgraden) verhalten[1]), wobei die letzteren als Konstanten angesehen wurden, erteilt hat, wurde durch mehrere zusammenwirkende Umstände veranlasst. Die mit Recht hoch angesehene Guldberg-Waagesche Theorie, die oben besprochenen verifizierenden Versuche von Thomsen, und die Vergleichung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Umsatz von Acetamid mit den Teilungsverhältnissen haben dazu im höchsten Grade beigetragen. Diese Reaktionsgeschwindigkeiten geben aber viel niedrigere Wirkungskoeffizienten (Dissociationsgrade) der schwachen Säuren als diejenigen, welche diesen Säuren bei Abwesenheit von fremden Stoffen bei gewöhnlicher Temperatur (25°) eigen sind, bei welcher die Teilungskoeffizienten bestimmt wurden. Teils ist die Zersetzung von Acetamid durch Säuren bei 65° und 100° untersucht worden und der Dissociationsgrad der schwachen Säuren scheint im Allgemeinen nicht unbedeutend mit steigender Temperatur zu sinken,[2]) teils, und dies hat einen noch viel grösseren Einfluss, bildet sich durch die Reaktion Neutralsalz (Ammoniumacetat), durch dessen Anwesenheit offenbar der Dissociationsgrad der schwachen Säuren ausserordentlich vermindert wird. In dieser Weise wurden viel zu kleine Zahlen für die schwachen Säuren erhalten (diejenigen für *HCl* gleich 1 gesetzt) und die Quadratwurzeln aus diesen stimmten einigermassen mit den Werten der aus anderen Reaktionsgeschwindigkeiten (Rohrzucker, Methylacetat) und den Teilungsverhältnissen gefundenen.

5. Zersetzung der Salze durch Wasser.

In seiner Untersuchung über diesen Gegenstand hat Dr. Walker mehrere Beispiele von Salzen erwähnt, bei deren Zersetzung die Massenwirkung des Wassers nach dem Guldberg-Waageschen Gesetz erfolgt. Besonders ist dies der Fall mit den Hydrochloraten von Thiazol und Glykokoll, deren Zersetzung in 0·02-normaler Lösung er aus derjenigen in normaler Lösung nach dem erwähnten Gesetze berechnet und mit der Erfahrung in guter Übereinstimmung gefunden hat.[3]) Dies muss

[1]) Vgl. Ostwalds Lehrbuch (I. Aufl.) **2**, 779 und 797. 1887.
[2]) Arrhenius, diese Zeitschr. **4**, 99. 1889.
[3]) Walker, diese Zeitschr. **4**, 319. 1889.

auch nach der Dissociations-Theorie der Fall sein, denn es sei z. B. in Gleichung (4)

$$d_2 d_3 x^2 = d_1 d_4 (1-x) V$$

V die Menge (in Litern) des Wassers, welches eine Grammmolekel des Salzes, z. B. Thiazolhydrochlorat, gelöst hält, x die zersetzte Menge, d. h. die Menge von Basis und Säure (Thiazol und Chlorwasserstoff) und $(1-x)$ die Menge von unzersetztem Salz. (Eigentlich sollte für das Wasser die Menge gleich $V - \frac{x}{55 \cdot 5}$[1]) gesetzt werden, $\frac{x}{55 \cdot 5}$ verschwindet aber gänzlich gegen V.) d_1, d_2, d_3 und d_4 seien die Dissociationsgrade für Salz, Säure, Basis und Wasser (das Wasser wird also wie ein Elektrolyt behandelt). Dann sind für die beiden stark dissociierten Elektrolyte, Chlorwasserstoff und Salz, die Dissociationsgrade ziemlich unabhängig von der Verdünnung, so dass $d_1 : d_2$ nur unerheblich mit der Verdünnung variiert (etwa 10 Prozent zwischen den Verdünnungen 2 und 50).

Der Dissociationsgrad der sehr schwachen Basis (Thiazol) ist nach dem Vorigen der Anzahl von dissociierten Molekeln pro Volumeneinheit umgekehrt proportional und ebenso verhält es sich mit dem Wasser, wenn es als Elektrolyt betrachtet wird. Also ist das Verhältnis $d_3 : d_4$ konstant und zwar gleich dem Verhältnis zwischen den Dissociationskonstanten $(K_3 : K_4)$ dieser beiden Körper. Man hat also mit sehr grosser Annäherung

$$x^2 = C.V\ (1-x),$$

wo C eine Konstante ist, d. h. die Guldberg-Waagesche Gleichung ist annähernd erfüllt.

Es ist aber leicht einzusehen, dass wenn nur ein einziger von den vier Körpern stark dissociiert ist, ganz andere Verhältnisse eintreten werden, nämlich genau ebenso, wie wenn drei Körper stark dissociiert sind und nur einer ein schwacher Elektrolyt ist. Diesen Fall haben wir oben für Mischungen aus Essigsäure, Chlornatrium, Chlorwasserstoff und Natriumacetat untersucht; es zeigte sich dann, dass wenn man bei konstanter Essigsäuremenge verschiedene Mengen Chlornatrium zusetzt, die freiwerdende Chlorwasserstoffmenge ziemlich unabhängig von der Chlornatriummenge ist. Ebenso werden wir unten sehen, dass bei dem Gleichgewicht zwischen einem stark und drei schwach dissociierten Elektrolyten (Anilinacetat, Anilin, Essigsäure und Wasser), wenn man zu einer konstanten Menge Salz verschiedene Mengen Wasser setzt,

[1]) Es sind nämlich 55·5 Grammmolekel Wasser in einem Liter enthalten.

die zersetzte Salzmenge beinahe von der Menge des Wassers unabhängig ist. Es ist nicht schwer einzusehen, dass unter diesen Umständen das Gleichgewicht erhalten bleibt. Es sei wie vorhin

$$d_2 d_3 x^2 = d_1 d_4 (1-x) V.$$

Für den stark dissociierten Elektrolyt (Anilinacetat) ist der Dissociationsgrad d_1 (bei nicht allzu grossen Konzentrationen) einigermassen von der Verdünnung unabhängig. d_2, d_3 und d_4 sind alle drei der Menge von dissociierten Molekeln pro Volumeneinheit umgekehrt proportional. Da nun die Anzahl der dissociierten Molekeln, welche von den drei schwach dissociierten Elektrolyten herstammen, gegen die Anzahl derjenigen, welche vom Salz herrühren, vernachlässigt werden kann, so ist die Anzahl von dissociierten (Salz-) Molekeln pro Volumeneinheit gleich $d_1 (1-x):V$, wenn x die Menge von Basis und Säure (zersetztem Salz) und folglich $(1-x)$ die Menge von unzersetztem Salz im Volumen darstellt. Es ist also:

$$d_2 = \frac{K_2 V}{d_1 (1-x)}$$

$$d_3 = \frac{K_3 V}{d_1 (1-x)}$$

und

$$d_4 = \frac{K_4 V}{d_1 (1-x)}.$$

Also wird aus der obigen Gleichung (4)

$$\frac{K_2 K_3}{d_1^2 (1-x)^2} \cdot V^2 \cdot x^2 = d_1 \frac{K_4 V}{d_1 (1-x)} \cdot V(1-x)$$

oder

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{d_1^2 K_4}{K_2 \cdot K_3}. \qquad (7)$$

Der Zersetzungsgrad x ist also von der Menge V des Wassers unabhängig.

Ein sehr gutes Beispiel hierzu verdanke ich Herrn Dr. James Walker, welcher die Leitfähigkeit einer Mischung von äquivalenten Mengen Anilin und Essigsäure bei verschiedenen Verdünnungen untersucht hat. Aus dem Wert der Leitfähigkeit kann man den Zersetzungsgrad beurteilen. Dazu ist es zunächst nötig, das Maximalleitungsvermögen von Anilinacetat bei der Untersuchungstemperatur (25°) zu kennen. Dieses können wir nur annähernd schätzen. Nach Ostwald[1]) ist bei 25° die Wanderungsgeschwindigkeit des Acetions (CH_3COO)

[1]) Ostwald, diese Zeitschr. **2**, 847. 1888. Alle im folgenden vorkommende Leitfähigkeiten sind mit 10^{-7} zu multiplizieren.

gleich $43 \cdot 1 . 10^{-7}$; betreffs der Wanderungsgeschwindigkeit des Anilinions ($C_6 H_5 N H_3$) wissen wir nichts sicheres, es ist aber wahrscheinlich, dass dieselbe nicht erheblich von denjenigen anderer organischer, gleich zusammengesetzter (aus 15 Atomen bestehender) Jonen abweicht. Die für negative Jonen von 15 Atomen gefundene Wanderungsgeschwindigkeit ist nun etwa $35 \cdot 10^{-7}$, also wird das Maximalleitungsvermögen des Anilinacetats wahrscheinlich um die Zahl $43 + 35 = 78$ liegen. Mit dieser Zahl als Ausgangspunkt habe ich auch die folgende Tabelle H berechnet.

Wenn wir z. B. wissen, dass bei der Verdünnung (V) 50 das molekulare Leitungsvermögen des Anilinacetats[1]) nur gleich 31·4 ist, so nehmen wir als erste Annäherung an, dass dieses ganze Leitungsvermögen von dem Salz herrührt (und dass also die dissociierten Teile von Essigsäure und Anilin vernachlässigt werden können). Daraus finden wir, dass nur $31 \cdot 4 : 78 = 0 \cdot 402$ Teile einer Grammmolekel Anilinacetat bei dieser Verdünnung dissociiert sind. Weiter nehmen wir an, dass der Dissociationsgrad des Anilinacetats demjenigen von Natriumacetat bei derselben Verdünnung gleich sei, was mit grosser Annäherung wohl zutrifft. Dieser Dissociationsgrad ist für den Gehalt von 0·402 dissociierter Molekel in 50 Litern gleich 0·91; also ist die Gesamtzahl von dissocierten und nichtdissociierten Salzmolekeln gleich $0 \cdot 402 : 0 \cdot 91 = 0 \cdot 442$ Grammmolekel. Nach dieser ersten Annäherung müssen also $1 - 0 \cdot 442 = 0 \cdot 558$ Grammmolekel Anilinacetat in Essigsäure und Anilin zersetzt sein. Wir berechnen nun das Leitungsvermögen dieser Essigsäure nach den vorhin angegebenen Grundsätzen und finden dasselbe gleich demjenigen von 0·006 Grammmolekeln dissociierten Anilinacetats. Also wird in der That nur $0 \cdot 402 - 0 \cdot 006$ Grammmolekel dissociiertes Anilinacetat (plus die 0·558 Grammmolekel Essigsäure) zur Erklärung des Leitungsvermögens der Lösung genügen. Indem wir die Leitfähigkeit des Anilins, welche jedenfalls gegen diejenige der Essigsäure verschwindet[2]), und a fortiori diejenige des Wassers vernachlässigen, nehmen wir als zweite Annäherung an, dass 0·396 Grammmolekel dissociiertes und folglich 0·04 Grammmolekel nichtdissociiertes Acetat, ebenso wie 0·564 Grammmolekel Essigsäure und Anilin in der Lösung vorhanden sind. Man findet durch eine leichte Rechnung, dass diese zweite Annäherung genügt.

In dieser Weise habe ich folgende Tabelle berechnet.

---

[1]) Vgl. Walker, l. c. S. 334.

[2]) Ostwald, Journ. f. prakt. Ch. (2) **33**, 369. 1886.

Tabelle H. Molekulares Leitungsvermögen (μ) des Anilinacetats.
$\mu_\infty = 78$.

v	μ_v (korr.)	s	s_1	$d.10^4$	$K_3 : K_4$
12·5	29·2	37·2	45·4	6·35	24600
25	30·1	38·2	44·2	12·4	24800
50	31·4	39·6	43·6	23·9	26100
100	32·8	40·8	44·9	46·1	29300
200	34·4	41·9	44·4	89·3	30400
400	37·0	43·1	44·6	169	33200
800	39·5	41·9	43·1	334	31000
			Mittel: 44·3		Mittel: 28500

Unter v steht die Verdünnung, d. h. die Anzahl Liter, in welcher 1 Grammmolekel Anilinacetat aufgelöst ist, unter μ_v (korr.) die für das Leitungsvermögen des destillierten Wassers korrigierten von Herrn Walker beobachteten Werte des molekularen Leitungsvermögens der Lösung. Danach folgen unter s_1 und $d \cdot 10^4$ die Prozentzahl von wirklichen Anilinacetatmolekeln (wovon die dissociierten unter s stehen) und der mit 10^4 multiplizierte Dissociationsgrad der Essigsäure. Endlich steht in der letzten Kolumne das aus diesen Ziffern hervorgehende Verhältnis zwischen den Dissociationskonstanten des Anilins (K_3) und des Wassers (K_4, pr. Volumeinheit gerechnet). Wie man aus der Tabelle ersieht, trifft es ausserordentlich nahe zu, dass der Zersetzungsgrad $\left(x = 1 - \frac{s_1}{100}\right)$ von der Verdünnung (V) unabhängig ist, indem die nichtzersetzte Salzmenge (s_1) nur zwischen 43·1 und 45·4 Prozent um das Mittel 44·3 Prozent schwankt, und dies ziemlich unregelmässig. Das Verhältnis $K_3 : K_4$ ist auch mit ziemlich grosser Annäherung konstant. Die Abweichung vom Mittel 28500 ist nicht grösser, als dass sie von einer Unsicherheit in Bezug auf die Grösse der Korrektion für das Leitungsvermögen des destillierten Wassers oder einer solchen in der Schätzung des Maximalleitungsvermögens von dem Anilinacetat zum grossen Teil herrühren könnte[1]). In der Formel (7) ist ausserdem $K_3 : K_4$ dem Wert $x^2 : (1 - x)^2$ proportional. Ein sehr kleiner Fehler in der Grösse von x (Zersetzungsgrad des Salzes) verursacht also einen recht bedeutenden Fehler in dem Wert von $K_3 : K_4$.

$K_3 : K_4$ ist das Verhältnis der Dissociationskonstanten von Anilin und Wasser. Wenn man also die erste Grösse (oder die entsprechende

[1]) Wahrscheinlich ist es auch, dass die von Herrn Walker beobachtete, mit der Zeit fortschreitende Abnahme des Leitungsvermögens von Acetaten störend einwirkt (Walker, l. c. S. 334).

für eine ähnliche Basis) bestimmen könnte, was wohl denkbar ist, so hätte man Kenntnis von der ausserordentlich wichtigen Konstante des Wassers und dies scheint zur Zeit der einzige praktische Weg zu sein für die Bestimmung des Leitungsvermögens des wirklich reinen Wassers.

Bevor ich schliesse, will ich mir noch erlauben, auf die Erklärung einer von Herrn Walker beobachteten, beim ersten Anblick sehr fremdartig erscheinenden Thatsache hinzuweisen. „Bei den drei untersuchten Amidosäuren, Asparagin, Aparaginsäure und Glykokoll, war die Leitfähigkeit (ihrer Acetate) kleiner als die der Essigsäure. Würde nun auch sämtliches Salz durch das Wasser in Base und Säure gespalten werden, so würde man doch erwarten müssen, dass die Leitfähigkeit wenigstens die der Säure erreichen würde." (Walker l. c. S. 335.)

Herr Walker hat mir einige Ziffern für eine Mischung aus äquivalenten Mengen von Asparaginsäure und Essigsäure mitgeteilt. Es sei der wahrscheinliche Wert des μ_∞ für das Salz gleich 77 (bei 25°). Dann ist das wie im vorigen Fall berechnete Leitungsvermögen der Mischung bei 25° und der Verdünnung 25 unter Annahme, dass p Prozent des Salzes wirklich existieren (d. h. dass $100 - p$ Prozent in Asparaginsäure und Essigsäure zersetzt sind).

$p = 0$	$\mu_{25} = 7{\cdot}83 . 10^{-7}$	(reine Essigsäure)[1]
1	6·96	
2	6·49	
3	6·31	(Minimum)
4	6·42	
5	6·55	
6	6·90	
7	7·29	
8	7·72	
9	8·19	
10	8·77	
20	14·81	
40	28·0	
100	63·1	(reines Salz)

Das beobachte Leitungsvermögen war 6·65. Es waren also entweder etwa 98·3 oder 94·7 Prozent des Acetates vom Wasser zersetzt. Wie man aus der Tabelle sieht, kann das molekulare Leitungsvermögen der Mischung unter Umständen innerhalb eines recht bedeutenden Intervalles, welches im allgemeinem mit zunehmender Verdünnung und abnehmendem μ_∞ wächst, kleiner ausfallen als für Essigsäure selbst,

[1] Hieraus findet man den K-Wert für Essigsäure $= 1{\cdot}89 . 10^{-5}$, etwas höher als gewöhnlich.

obgleich das nicht zersetzte Salz viel (hier etwa 8 Mal) besser leitet. Dies beruht darauf, dass bei kleinen Mengen Salz, welche also kein grosses Leitungsvermögen bewirken, die Leitfähigkeit der Essigsäure nicht unbedeutend abnimmt, so dass diese Abnahme die Zunahme durch den Salz-Zusatz mehr als kompensiert. Man braucht also zur Erklärung dieser Thatsache nicht anzunehmen, dass „die Basen mit der Essigsäure nichtsalzartige Verbindungen eingehen, ähnlich wie Anilin und Essigsäure Acetanilid bilden."[1])

Die hauptsächlichen Schlussfolgerungen, zu welchen ich im Vorigen gekommen bin, lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen.

Bei allen den untersuchten Gleichgewichtserscheinungen giebt die Dissociationstheorie eine mit der Erfahrung auf das Beste (quantitativ) übereinstimmende Erklärung. Dabei muss das Wasser als ein Elektrolyt behandelt werden.

Die Guldberg-Waagesche Theorie giebt sehr nahe richtige Resultate bei der Behandlung von Gleichgewichtsverhältnissen zwischen vier Elektrolyten AB, CD, AD, CB, sobald zwei oder vier von diesen Körpern stark dissociiert sind. Dagegen stimmt sie im allgemeinen nicht mit der Erfahrung, wenn eine ungerade Anzahl derselben stark dissociiert ist. Dasselbe gilt auch für die von van't Hoff vorgeschlagene Theorie, in welche er noch keine Dissociation annimmt.

Ebenso steht der auf der Guldberg-Waageschen Theorie fussende Schluss, dass die Aviditäten (Teilungskoeffizienten) der Säuren den Quadratwurzeln aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der durch diese Säuren hervorgebrachten Umwandlungen proportional seien, mit der Erfahrung in Widerspruch. Damit soll die Dissociationstheorie zu diesen hoch angesehenen Theorieen nicht in Gegensatz gestellt werden, sondern ich habe nur zeigen wollen, dass bei der Behandlung von schwach dissociierten Elektrolyten, wie in so vielen anderen Fällen, es nötig ist zu den älteren Theorieen die Dissociationshypothese zuzufügen.

[1]) Walker, l. c. S. 335.

Upsala im Dezember 1889.

Über das Wesen des osmotischen Druckes.

Von

Lothar Meyer.

Durch die mehr und mehr erweiterte und vertiefte Kenntniss des nahen Zusammenhanges, welcher zwischen Eigenschaften und Verhalten von Lösungen und der Anzahl der in der Volumeinheit derselben enthaltenen Molekeln besteht, hat bekanntlich die Molekular-Physik und -Chemie in neuerer Zeit sehr wesentliche Fortschritte gemacht, und die kinetische Theorie des tropfbar flüssigen Zustandes eine der der Gastheorie ähnliche Entwickelung gewonnen. So erfreulich dieser rasche und vielversprechende Aufschwung ist, so macht uns gerade die Schnelligkeit seiner Entstehung doppelte Vorsicht zur Pflicht, damit nicht gleich in die Grundpfeiler des neuen Gebäudes lose Bausteine eingefügt werden. Diese Erwägung veranlasst mich, hier einige kritische Bemerkungen über einen Gegenstand zu machen, der meines Erachtens in die Theorie unrichtig eingeflochten wurde, über den osmotischen Druck.

Als „osmotischer Druck“ wird bekanntlich der Ueberdruck bezeichnet, welcher in einer Lösung entsteht, wenn diese durch eine „halbdurchlässige“, d. h. für das Lösungmittel wohl, nicht aber für den gelösten Stoff durchgängige Wand von dem reinen Lösungsmittel geschieden wird, also z. B. in wässeriger Zuckerlösung, wenn diese durch eine Ferrocyankupfermembran vom reinem Wasser getrennt ist. Diesen Ueberdruck stellt Herr van't Hoff[1]) in völlige Analogie mit dem Drucke der Gase, indem er annimmt, wie nach der kinetischen Theorie der Druck der Gase entsteht durch die Stösse ihrer Molekeln auf die sie einschliessenden Wände, so werde der osmotische Druck erzeugt durch die Stösse der Molekeln des gelösten Körpers auf die halbdurchlässige Membran, „da ja die des beiderseitig anwesenden Lösungsmittels, als hindurchgehend, nicht in Betracht kommen.“ Diese Auffassung scheint mir dem wirklichen Sachverhalte nicht zu entsprechen. Der osmotische Druck ist nicht ein Druck des gelösten Körpers, sondern des

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 483. 1887 und an anderen Orten.

Lösungsmittels, nicht ein Druck des Zuckers, sondern des Wassers, oder allgemein gesagt, ein Druck desjenigen Stoffes, den die Wand durchlässt, und nicht desjenigen, für den sie undurchlässig ist. So ist die Sache bisher allgemein angesehen worden, bis Herr van't Hoff die diametral entgegengesetzte Ansicht aussprach.

Wenn ein so ausgezeichneter Forscher in dieser Weise die Ansichten aller seiner Vorgänger auf den Kopf stellt, so verlohnt es sich schon der Mühe den Gründen nachzugehen, welche ihn dazu veranlassen. Es sind ihrer, soviel ich sehe, vorzüglich zwei. Der erste ist der, dass er in seinen Rechnungen eine Grösse braucht, welche der Anzahl der in der Volumeinheit vorhandenen Molekeln proportional ist. Es ist nun ohne Zweifel zulässig, wenn auch nicht notwendig, in der theoretischen Betrachtung der Bewegungen der Molekeln von einem „Druck" in der Richtung dieser Bewegungen zu reden, in der Art, dass, wenn durch irgend eine im Innern der Flüssigkeit vorhandene oder angenommene Fläche in der einen Richtung mehr Teilchen hindurchgehen als in der entgegengesetzten, man von einem Überdruck in der einen Richtung spricht. Aber mit dem osmotischen Drucke hat diese Abstraktion zunächst weiter gar nichts zu thun, als dass beide Grössen der Molekelzahl proportional sind.

An dem Drucke, den eine Flüssigkeit auf die umgebenden Wände ausübt, haben alle ihre Bestandteile einen ihrer Masse entsprechenden Anteil. Es ist durchaus willkürlich, wenn wir den einen Teil als das Lösungsmittel, den anderen als den gelösten Stoff bezeichnen. Beide sind in der Mischung als tropfbar flüssige Gemengteile enthalten, welchen Aggregatzustand sie auch jeder für sich im isolirten Zustande annehmen mögen. Dass sie auch für die Osmose an sich gleichwertig sind, wird durch Betrachtung eines Beispieles sofort einleuchten. Trennen wir wässerigen Weingeist durch tierische, nur für Wasser durchgängige Blase von reinem Wasser, so tritt bekanntlich Wasser durch diese ein und erzeugt die osmotische Steigerung des Druckes. Scheiden wir aber dieselbe Mischung durch eine Kautschuklamelle von reinem Weingeist, so wird eine ähnliche Drucksteigerung durch eintretenden Weingeist erzeugt. Der Unterschied im Verhalten der Bestandteile ruht also lediglich in der Natur der Membran und nicht in der der Flüssigkeit. Mit der Beschaffenheit derselben tauschen beide Stoffe die Rollen; es ist daher eine Willkür, wenn wir den einen als gelöst, den anderen als das Lösungsmittel bezeichnen. Dies Beispiel zeigt aber auch klar und unwiderleglich, wie unzulässig es ist, den

osmotischen Druck als den Druck desjenigen Stoffes zu betrachten, für welchen die Membran **nicht** durchlässig ist. Das gerade Gegenteil ist richtig. Ist die Membran für Wasser durchlässig, so erzeugt dies den osmotischen Druck; lässt sie nur Weingeist durch, so bringt ihn dieser hervor, während nach der van't Hoffschen Auffassung die Sache sich gerade umgekehrt verhalten sollte.

Auch die Gase liefern analoge Beispiele. Bringen wir eine mit Luft gefüllte poröse Thonzelle in Wasserstoff, so strömt bekanntlich dieser schneller in dieselbe hinein, als die Luft herausströmt, und steigert damit den Druck im Inneren sehr bedeutend. Niemand wird diese Drucksteigerung der Luft zuschreiben, sondern jeder nur dem Wasserstoffe, also dem Stoffe, für welchen die Wand leichter durchgängig ist. Ganz ebenso entsteht in der Zuckerlösung die Drucksteigerung durch das eindringende Wasser; der Anteil des Zuckers an dem bestehenden Drucke wird nicht geändert.

Der andere Hauptgrund für die Aufstellung der angefochtenen Ansicht scheint mir der zu sein, dass für einige der bisher untersuchten Stoffe, besonders für Zuckerlösungen, der osmotische Druck ziemlich angenähert so gross gefunden wurde, wie der Druck eines Gases sich berechnet, das im gleichen Raume ebensoviele Molekeln enthielte, wie in der Zucker-Lösung Zuckerteilchen vorhanden waren. Diese Gleichheit ist eine sehr beachtenswerte Thatsache; aber gesetzt auch, dass sie nicht nur in den wenigen bis jetzt angestellten Beobachtungen, sondern ganz allgemein zuträfe, so beweist doch die Gleichheit zweier Druckgrössen durchaus nicht die Gleichheit ihres Ursprungs. So lange die halbdurchlässige Scheidewand und das hinter ihr vorhandene Wasser nicht da sind, wird in der Zuckerlösung kein besonderer Druck beobachtet; erst das eintretende Wasser erzeugt ihn und steigert ihn so lange, bis er so viel Wasser durch die Wand hinauszutreiben im stande ist, wie von der anderen Seite her eindringt. Es ist nicht zulässig, mit Herrn van't Hoff anzunehmen, dass für den Druck auf die halbdurchlässige Wand die auf dieselbe treffenden Teilchen des beiderseitig anwesenden Lösungsmittels als hindurchgehend nicht in Betracht kämen. Die Teilchen werden zunächst nicht in gleicher Anzahl auf beiden Seiten aufgenommen und durchgelassen, sondern auf der Seite der Zuckerlösung so lange in geringerer Zahl, bis hier der osmotische Druck erreicht ist, d. h. der Druck, welcher so viele Teilchen hinaustreibt, wie in gleicher Zeit von der anderen Seite eindringen. Dass dieser Druck um so grösser sein muss, je weniger Wasser, also

je mehr Zucker in der Lösung vorhanden ist, lässt sich begreifen, wenn man auch die wichtige Thatsache, dass der osmotische Druck der Anzahl der in der Volumeinheit vorhandenen Zuckerteilchen nahezu proportional ist, nicht sicher voraussagen konnte, bevor sie entdeckt wurde. Ob der Druck in allen Fällen so gross sein wird, wie der Druck eines Gases von gleicher Molekelzahl im Volumen, bleibt zu untersuchen. Zeigt sich diese Regel allgemein gültig, so ist ihre Ursache zu erforschen, nachdem die besprochene ihr gegebene Deutung sich als unzulässig herausgestellt hat.

Selbstverständlich bin ich vollkommen überzeugt, dass die hier angeführten einfachen Thatsachen Herrn van't Hoff ebenso gut bekannt sind wie mir; aber ich meine, dass er sie in seinen theoretischen Betrachtungen nicht so gewürdigt und berücksichtigt hat, wie sie es meiner Ansicht nach verdienen. Ihn interessierten vorwiegend die Vorgänge in der Flüssigkeit und nicht die in der Membran stattfindenden. Es bleiben daher auch, wie ich ausdrücklich hervorheben möchte, obschon es der Sachkundige nicht bezweifeln wird, die Folgerungen, zu denen Herrn van't Hoffs Betrachtungen über das Verhalten der Flüssigkeiten führen, im wesentlichen vollkommen richtig, und zwar darum, weil, wie schon gesagt, die Grösse, welche er als osmotischen Druck in die Rechnung einführt, streng genommen, mit der Osmose nichts zu thun hat. Ich glaube daher, dass es notwendig sein wird, für dieselbe einen anderen Ausdruck in die theoretischen Betrachtungen einzuführen, etwa „Molekulardruck" oder „molekulare Dichte", „Molekelzahl" oder dergleichen. Ich möchte aber die Wahl eines solchen Ausdruckes zu treffen Herrn van't Hoff überlassen, der, wie ich hoffe, meinen Gründen zustimmen wird. Dass ein neuer Ausdruck gewählt werde, erscheint notwendig, weil die Bezeichnung „osmotischer Druck" bei weniger umsichtigen Forschern, als Herr van't Hoff ist, leicht zu ganz irrtümlichen Folgerungen führen könnte.

Ein neuer Ausdruck ist auch darum unerlässlich, damit nicht der doch in mancher Hinsicht noch sehr rätselhafte Vorgang der Osmose stillschweigend zu einem vollständig erledigten Probleme gestempelt werde. Dies wäre sehr zu bedauern; denn es verdient die Fähigkeit der verschiedenartigen Membranen, den einen Stoff durchzulassen, den anderen zurückzuweisen, eine eingehende Untersuchung, ebenso wie die Frage, bis zu welchen Grenzen der Durchtritt des Wassers und der durch denselben erzeugte osmotische Druck der Anzahl der Molekeln des nicht durchgelassenen Stoffes proportional und dem Drucke eines Gases von gleicher Molekelzahl ungefähr gleich ist. Es waren hier

Untersuchungen in dieser Richtung geplant und vorbereitet; sie sind jedoch abgebrochen worden, weil Herr Ladenburg im Mai d. J.[1]) den Wunsch aussprach, es möge zur Zeit ausser ihm niemand auf diesem Gebiete arbeiten wollen.

[1]) Ber. der deutsch. chem. Gesell. **22**, Nr. 8. S. 1226.

Tübingen, den 14. Dezember 1889.

Über das kryoskopische Verhalten der wässerigen Lösungen der aus Formaldehyd erhaltenen synthetischen Zuckerarten.

Von

Nik. von Klobukow.

Als Beitrag zur Kenntnis des vielfach untersuchten kryoskopischen Verhaltens der Lösungen verschiedener Zuckerarten schien mir eine Untersuchung der von O. Löw[1]) aus Formaldehyd synthetisch dargestellten Zuckerarten von Interesse zu sein.

Dabei hatte ich mich des überaus liebenswürdigen Entgegenkommens des Entdeckers der genannten Zuckerarten zu erfreuen, welcher mir die nötigen Präparate in grösseren Mengen zur Verfügung stellte, und sage ihm dafür an dieser Stelle besten Dank.

Die untersuchten Präparate waren:

1. Formose-Präparat. Erhalten durch Condensation von Formaldehyd mit Kalk bei gew. Temperatur. Das gereinigte[2]) Produkt war hellhoniggelb, von intensiv süssem und reinem Zuckergeschmack und bestand aus nahezu 85% der nichtgährfähigen Formose, gemengt mit zwei weiteren, bisher nicht näher untersuchten Zuckerarten.

2. Methose-Präparat. Erhalten durch Condensation von Formaldehyd mit einer bleioxydhaltigen, alkalisch reagierenden Lösung von Magnesiumsulfat bei einer Temperatur von 60°—70°. Das gereinigte[3]) Produkt besass das äussere Aussehen des Formose-Präparates, einen fast gleich intensiven Zuckergeschmack und enthielt, ausser Formose und der sie begleitenden Zuckerarten, noch 20—21% gährfähiger Methose.

Es war naturgemäss zu erwarten, dass, infolge des zusammengesetzten Charakters der untersuchten Präparate, die Resultate der kryoskopischen Untersuchung nicht rein ausfallen konnten und ihnen zunächst

[1]) Berl. Ber. **21,** 271; **22,** 470, 475, 478. Journ. f. prakt. Ch. (2) **33,** 321.
[2]) Journ. f. prakt. Ch. (2) **33,** 328.
[3]) Berl. Ber **22,** 475.

nur ein Näherungswert zuzuschreiben wäre; immerhin aber war die Aussicht vorhanden, daraus eine Entscheidung über die den genannten Zuckerarten in wässeriger Lösung zukommenden Molekulargrössen zu treffen.

Die Untersuchung wurde nach dem von mir in dieser Zeitschrift[1]) beschriebenen Verfahren ausgeführt.

Als besonders charakteristisch möchte ich den Umstand hervorheben, dass die untersuchten Lösungen, selbst bei den grössten angewandten Konzentrationen, eine nur äusserst schwache Neigung zur Überkühlung aufwiesen; so betrug die beobachtete Überkühlung nur 0·03°—0·05°.

Beide untersuchten Präparate wurden bei 60°—65° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, wobei der stark hygroskopische Charakter der Sirupe (besonders beim Methose-Präparat) sich in etwas unangenehmer Weise bemerkbar machte und besondere Vorkehrungen veranlasste.

Folgende Resultate wurden erhalten:

	G Proz.-Gehalt	E Erniedrigung	$\frac{E}{G}$ Erniedrigungskoeffizient	Molekulargewicht $= 19 \times \frac{G}{E}$	Molekulardepression $= 180 \times \frac{E}{G}$	Bemerkungen
			I. Formose-Präparat $C_6H_{12}O_6 = 180$.			
1	0·5036	0·053	0·105	180·5	18·9	Das kryoskopische Verhalten der Lösungen ändert sich beim Stehen nur unbedeutend.
2	1·0072	0·104	0·103	184·3	18·5	
3	2·0145	0·201	0·099	190·0	17·8	
4	4·0289	0·401	0·099	191·9	17·8	
5	8·0578	0·791	0·098	193·8	17·6	
6	16·1157	1·562	0·097	195·7	17·5	
			II. Methose-Präparat $C_6H_{12}O_6 = 180$.			
1	0·5668	0·060	0·106	178·6	19·1	Das kryoskopische Verhalten der Lösungen ändert sich beim Stehen kaum nennenswert.
2	1·1336	0·118	0·104	182·4	18·7	
3	2·2672	0·229	0·101	186·2	18·2	
4	4·5345	0·457	0·101	188·1	18·2	
5	9·0690	0·908	0·100	190·0	18·0	

Wie man sieht, werden durch die beiden Präparate normale Molekulardepressionen hervorgebracht, deren Werte mit zunehmender Konzentration regelmässig und nur langsam sinken; beiden Substanzen kommt demnach, trotz ihres gemischten Charakters, in wässerigen Lösungen das Molekulargewicht 180, entsprechend der Formel $C_6H_{12}O_6$ zu. Die geringen Abweichungen, welche beim Vergleich korrespondierender

[1]) Diese Zeitschr. 4, 10. 1889.

Zahlen der beiden Versuchsreihen sich herausstellen, können hier natürlich nicht in Betracht kommen.

Es erscheint demnach der Schluss berechtigt, dass den verschiedenen bei der Condensation von Formaldehyd nach den Löw'schen Methoden entstehenden Zuckerarten das (von dem Genannten zunächst nur für Formose und Methose angenommene) Molekulargewicht 180, entsprechend der Formel $C_6H_{12}O_6$, zuzuschreiben wäre.

Da nun die chemischen Unterschiede der in den untersuchten Gemengen enthaltenen Zuckerarten durch das verschiedene Verhalten der daraus gebildeten Osazone von E. Fischer[1]) nachgewiesen und von Löw[2]) bestätigt wurden, so wäre man gezwungen, die Ursache dieser Unterschiede lediglich auf Konstitutionsunterschiede der betreffenden Zuckerarten innerhalb des Moleküls $C_6H_{12}O_6$ zurückzuführen.

Will man dieses letztere nicht thun, so findet das beobachtete kryoskopische Verhalten der aus Fomaldehyd dargestellten Zuckerarten noch eine weitere, allerdings weniger plausible Erklärung. Man könnte nämlich annehmen, dass in den vorliegenden Gemischen von Zuckerarten sich mehrere Substanzen mit verschieden hohem Molekulargewicht befinden und zwar gerade in solchen Mengenverhältnissen, dass der durch sie auf das kryoskopische Verhalten der Lösungen geübte Einfluss dem Einfluss eines Moleküls von der Formel $C_6H_{12}O_6$ gleichzustehen kommt. Nun ist aber durch die Untersuchung der Osazone einerseits die Abwesenheit von Zuckerarten mit einem höheren Molekulargewicht als $C_6H_{12}O_6$ dargethan, andererseits die Gegenwart einer Zuckerart mit einem niedrigeren Molekulargewicht wahrscheinlich gemacht worden. Aus dem beobachteten kryoskopischen Verhalten wäre zu schliessen, dass die Menge der letztgenannten Zuckerart eine nur untergeordnete sein kann.

[1]) Berl. Ber. **21**, 990.
[2]) Berl. Ber. **22**, 479.

München, Chemisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule, im Dezember 1889.

Untersuchungen über die innere Reibung von Flüssigkeiten.

Von

Julius Wagner.

I. Über die innere Reibung verdünnter Salzlösungen.

Vor einigen Jahren[1]) habe ich eine grössere Zahl von Salzlösungen, besonders Schwermetalle enthaltende, in Bezug auf ihre innere Reibung untersucht, es war aber nicht gelungen, allgemeine stöchiometrische Beziehungen aufzufinden. Namentlich war eine vom Atomgewicht des Metalls abhängige Periodizität nicht nachweisbar; die einzige stöchiometrische Ausbeute blieb auf die Feststellung beschränkt, dass äquivalente Lösungen von Nickelsulfat und Kobaltsulfat und ferner solche von Magnesiumsulfat und Zinksulfat unter sich annähernd gleiche Zähigkeit, letztere beiden Salze aber eine etwas geringere Zähigkeit besitzen. Auch die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur und der Konzentration der Lösung konnte nicht näher klar gestellt werden, als dies durch frühere Untersuchungen von Sprung[2]) und Slotte[3]) bereits geschehen war.

Von Wichtigkeit schien nur, dass Lösungen von Kupferchlorid bei gleichbleibender Konzentration vermehrte Reibung erhalten, wenn die blauen Lösungen durch Erhitzen in grüne Lösungen übergeführt werden. Allerdings hatte schon Sprung[4]) entsprechendes für das schwefelsaure Chromoxyd nachgewiesen, beim Kupferchlorid aber war von Rüdorff[5]) und de Coppet[6]) nachgewiesen, dass seine verschiedenfarbigen Lösungen auch verschiedene Gefrierpunktserniedrigungen bedingen und es war nach den damaligen Anschauungen die Existenz verschieden hydrierter Salze in den beiden Lösungen wahrscheinlich. Daraufhin wurde die Hoffnung ausgesprochen, dass die scheinbare Regellosigkeit der Beziehungen zwischen innerer Reibung und andern Grössen durch die Beob-

[1]) Wied. Ann. **18**, 259. 1883. [2]) Pogg. Ann. **159**, 1. 1876. [3]) Wied. Ann. **14**, 13. 1881. [4]) Pogg. Ann. **159**, 1. 1876. [5]) Pogg. Ann. **116**, 64. 1862. [6]) Ann. de chim. et de phys. (4) **23**, 386. 1871.

achtung korrespondierender Unregelmässigkeiten auf andern Gebieten — z. B. bei Gefrierpunkten, Dampfspannungen — in ihrer Bedeutung aufgeklärt werden dürfte.

Seit jener Zeit haben sich unsere Anschauungen über die Natur der Lösungen völlig geändert. Van't Hoff[1]) wies zuerst nach, dass auf verdünnte Lösungen die Gasgesetze Anwendung finden können, Arrhenius[2]) nahm daraufhin an, dass in Salzlösungen ein bedeutender Teil der Molekeln elektrolytisch dissociiert sei. Die Grösse dieser Dissociation hängt ab von der Verdünnung, aber auch von der Natur des Salzes.

Hieraus ergab sich erneut die Veranlassung zum Studium der Eigenschaften verdünnter Lösungen, in denen die Dissociation möglichst weit fortgeschritten ist, bei denen man also die Molekeln in mehr vergleichbaren Verhältnissen erwarten kann. Annähernd gleicher Dissociationszustand wird sich freilich immer nur bei verwandten Salzen finden.

Auch für das Studium der inneren Reibung erwies sich dieser Weg erspriesslich, es gelang zunächst Arrhenius[3]), einen einfachen Ausdruck für die Beziehung zwischen Gehalt und Reibung aufzufinden und Reyher[4]) konnte dessen Verwendungsfähigkeit bei seinen zahlreichen Messungen an Natriumsalzen bestätigen. Reyher fand ferner einen charakteristischen Unterschied für das Verhältnis zwischen der Reibung einer freien Säure und der ihres Natriumsalzes, je nachdem eine starke oder eine schwache Säure vorliegt. Diese Verschiedenheit wurde mit der ungleich vorgeschrittenen Dissociation der starken und schwachen Säuren in Zusammenhang gebracht und so eine zunächst befriedigende Erklärung gegeben.

Unter diesen Umständen war es wahrscheinlich, dass auch stöchiometrische Beziehungen der inneren Reibung in verdünnten Salzlösungen anschaulicher hervortreten würden, als bei den im Eingang erwähnten Bestimmungen. Ich verdanke die Anregung zur Wiederaufnahme dieser Arbeiten Herrn Professor Dr. Ostwald, dem hierfür und für die dem Fortschreiten der Untersuchung gewidmete Teilnahme und Unterstützung ich auch hier meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Die Untersuchungsmethode war die von Arrhenius und Reyher beschriebene, ich habe dem dort Gesagten kaum etwas beizufügen.

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 481. 1887.
[2]) Diese Zeitschr. **1**, 631. 1887.
[3]) Diese Zeitschr. **1**, 285. 1887.
[4]) Diese Zeitschr. **2**, 744. 1888.

Bei einem Teile der Versuche gelang es mit Hülfe eines in $^1/_{100}$-Grade direkt geteilten Thermometers noch etwas grössere Genauigkeit zu erreichen, als Reyher angegeben hat.

Die hier gegebenen Werte werden durchschnittlich bis auf 2 Einheiten der dritten Dezimale genau sein, meist aber genauer, doch sind Abweichungen bis zu 3 Einheiten nicht ausgeschlossen.

Zur Bereitung der Lösungen dienten im allgemeinen die reinsten krystallisierten Salze des Handels, sofern sie bei qualitativer Prüfung sich als rein erwiesen. Bei den Sulfaten und Nitraten von Nickel und Kobalt waren wechselseitig kleine Mengen des anderen Metalles vorhanden, nicht so bei den Chloriden. In den beiden Nitraten war auch etwas Eisen vorhanden. Es wurden bei 200° getrocknet und in berechneter Menge abgewogen: Li_2SO_4, $LiCl$, KCl, K_2SO_4, KNO_3, Na_2SO_4, ferner ebenfalls in berechneter Menge aber lufttrocken: $K_4FeCy_6 + 3H_2O$, K_3FeCy_6, $Pb(NO_3)_2$, $BaCl_2 + 2H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $CuSO_4 + 5H_2O$, $MgSO_4 + 7H_2O$, $HgCl_2$ (die 3 letzten nach vorherigem Umkrystallisieren), $NiSO_4 + 6H_2O$, $CoSO_4 + 6H_2O$, $MnSO_4 + 4H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, $3CdSO_4 + 8H_2O$, $BeSO_4 + 2H_2O$, $ZnSO_4 + 7H_2O$. Die zuletzt genannten 7 Sulfate und Li_2SO_4 waren aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt, nachdem bei *Mn*, *Ni*, *Co*, *Zn* mit HNO_3 zur Oxydation des vorhandenen Eisens gekocht war. Der Wassergehalt wurde durch Schwefelsäurebestimmung — als $BaSO_4$ gewogen — kontrolliert. Die noch nicht genannten Chloride, ebenso $AgNO_3$, wurden zunächst in übernormaler Lösung mit Rhodanammom etc. titriert und zur Normallösung verdünnt. Analog wurde mit den Nitraten der Schwermetalle verfahren, das Metall wurde in ihnen durch Verdampfen der Lösung mit fester Oxalsäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur bestimmt. Im Rückstand bleibt zunächst das leicht in Oxyd oder Metall (*Co*, *Ni*) zu verwandelnde Oxalat. Heizt man vorsichtig, am Rande beginnend, so kann man auch mit reduzierbaren Metallen im Platintiegel arbeiten. Die Calciumsalze endlich wurden durch Neutralisation von kohlensaurem Kalk gewonnen, das Chlorid wurde titriert, das Nitrat mit Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt.

Die spezifischen Gewichte wurden mit einem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer von etwa 5 ccm Inhalt bestimmt. Die für Normallösungen gefundenen Werte stimmen in befriedigender Weise mit den von Herrn Kohlrausch gefundenen überein, nachdem diese auf 25° umgerechnet sind. Dies gilt auch für die Interpolationswerte in den Fällen, wo Herr Kohlrausch nicht Normallösungen untersuchte. Für Magnesiumnitrat ist die Zahl von Herrn Kohlrausch merklich höher, nämlich 1·0542 statt

1·0512, es kann dies vielleicht erklärt werden aus einer Verunreinigung der Kohlrauschschen Salzes durch Baryumnitrat.[1]) Für Magnesiumnitrat liegen noch Angaben von Schiff und Oudemanns vor. Schiff fand 1·0497 bei 21°, Oudemanns 1·0512 bei 14·4°, letztere Zahl stimmt einigermassen mit der von mir gefundenen.

Soweit Bestimmungen von Kohlrausch nicht vorlagen, habe ich die des Herrn Gerlach zum Vergleich herangezogen und, ausgenommen beim Manganchlorür, befriedigende Übereinstimmung gefunden, ebenso für Zinknitrat mit den Angaben des Herrn Oudemanns.

Auch für Zinkchlorid ergab sich eine etwas andere Zahl als Herr Kohlrausch fand. Neutrale Lösungen dieses Salzes sind sehr schwer zu erhalten, die von mir untersuchte Lösung war in Bezug auf *Cl* und *ZnO* normal.

Von Interesse schien eine Prüfung des Modulngesetzes, welches auf solch verdünnte Lösungen noch nicht angewendet wurde. Bekanntlich sollen die spezifischen Gewichte von Salzlösungen aus der Dichte einer gleichkonzentrierten Chlorammoniumlösung durch Addition von Moduln — je einer für Säure und Base — gefunden werden. Bereits Marignac[2]) wies darauf hin, dass die Übereinstimmung nur scheinbar ist, auch E. Wiedemann[3]) betont die geringe Genauigkeit, indem er sagt, mehr als 2 Stellen — also etwa 4% — dürften kaum sicher sein. Ostwald hat auf die Notwendigkeit dieser mangelhaften Übereinstimmung hingewiesen und betont, dass die zu Grunde liegende Gesetzmässigkeit nur bei Vergleichung der Molekularvolume hervortreten könne.

Ich stelle nachstehend die aus meinen Zahlen für 25° berechneten Moduln zusammen. Hierbei ist das Natriumchlorid als Einheit genommen und aus Nitrat, Chlorid, Sulfat ein Mittelwert für jedes Metall berechnet.

Cl =	0,	Na =	0,	Ba =	479,	Co =	160,
SO_4 =	197,	Li =	− 159,	Cu =	200,	Ni =	183,
NO_3 =	145,	Ca =	39,	Zn =	190,	Cd =	379,
K =	− 55,	Sr =	266,	Mn =	120,	Mg =	− 33,
Pb =	584,	Cs =	667,	Rb =	201,		
Al =	− 56,	Be =	− 155,	Ag =	832,		

Alle Zahlen gelten für Äquivalente.

Die folgenden Tabellen lassen an Beispielen erkennen, wie weit die daraus berechneten und die gefundenen Werte übereinstimmen.

[1]) Wied. Ann. **6**, 10. Dass die Verunreinigung $^1/_{20}$, mithin 5%, betrug, ist wohl nicht richtig, eine typographische Unregelmässigkeit scheint einen Druckfehler für $^1/_2$% anzudeuten.

[2]) Marignac, Arch. de phys. Genéve **42**, 92. 1871.

[3]) Encyklopädie der Naturwissensch, Handwörterb. d. Chemie **6**, 560.

		Mg	*Cd*	*Zn*	*Cu*
Sulfate normal	ber.	1·0573	1·0985	1·0796	1·0806
	gef.	1·0584	1·0973	1·0792	1·0790
		Li	*Ba*	*Mn*	*Cd*
Chloride $^1/_2$ normal	ber.	1·0128	1·0447	1·0268	1·0397
	gef.	1·0129	1·0441	1·0259	1·0394
		Co	*Sr*	*Ca*	*Ni*
Nitrate $^1/_4$ normal	ber.	1·0183	1·0210	1·0153	1·0189
	gef.	1·0184	1·0208	1·0151	1·0192

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten ist im allgemeinen recht befriedigend.

Nachstehend gebe ich die für innere Reibung erhaltenen Werte. Die Tabelle enthält in den Horizontalreihen aufeinanderfolgend die beobachtete Ausflusszeit t in Sekunden, das spezifische Gewicht s, die Konzentration, den beobachteten Wert von η und ferner die Werte, welche man mit der Arrheniusschen Formel aus den beobachteten Werten der normalen und halbnormalen Lösung gewinnt.

Als Einheit für die Werte von η ist die Ausflusszeit des Wassers bei der Versuchstemperatur gesetzt.

Aluminiumsulfat.

t	s		η gef.	η aus η $^1/_1$	η aus η $^1/_2$
265·68	1·0550	$^1/_1$ normal	1·4064		
228·46	1·0278	$^1/_2$ „	1·1782	1·1860	
212·80	1·0138	$^1/_4$ „	1·0825	1·0890	1·0854
205·48	1·0068	$^1/_8$ „	1·0381	1·0435	0·0418

Baryumchlorid.

205·60	1·0884	$^1/_1$ normal	1·1228		
201·80	1·0441	$^1/_2$ „	1·0572	1·0596	
200·02	1·0226	$^1/_4$ „	1·0263	1·0294	1·0282
199·56	1·0114	$^1/_8$ „	1·0128	1·0146	1·0140

Baryumnitrat.

197·76	1·0518	$^1/_2$ normal	1·0437		
198·42	1·0259	$^1/_4$ „	1·0214	1·0216	
198·40	1·0130	$^1/_8$ „	1·0084	1·0108	1·0007

Berylliumsulfat.

259·34	1·0451	$^1/_1$ normal	1·3600		
226·40	1·0229	$^1/_2$ „	1·1620	1·1662	
211·80	1·0114	$^1/_4$ „	1·0749	1·0799	1·0780
201·76	1·0027	$^1/_{16}$ „	1·0151	1·0194	1·0190

Bleinitrat.

t	s		η gef.	η aus η $^1/_1$	η aus η $^1/_2$
192·82	1·1380	$^1/_1$ normal	1·1010		
194·06	1·0699	$^1/_2$ „	1·0418	1·0493	
197·14	1·0351	$^1/_4$ „	1·0174	1·0244	1·0207
195·90	1·0175	$^1/_8$ „	1·0066	1·0121	1·0087

Caesiumchlorid.

175·88	1·1076	$^1/_1$ normal	0·9775		

Calciumchlorid.

220·60	1·0446	$^1/_1$ normal	1·1563		
209·94	1·0218	$^1/_2$ „	1·0764	1·0753	
204·36	1·0105	$^1/_4$ „	1·0362	1·0370	1·0375
201·72	1·0050	$^1/_8$ „	1·0172	1·0183	1·0186

Calciumnitrat.

210·12	1·0596	$^1/_1$ normal	1·1172		
203·80	1·0300	$^1/_2$ „	1·0533	1·0570	
200·60	1·0151	$^1/_4$ „	1·0218	1·0280	1·0263
199·28	1·0076	$^1/_8$ „	1·0076	1·0140	1·0130

Cadmiumchlorid.

209·68	1·0779	$^1/_1$ normal	1·1342		
203·84	1·0394	$^1/_2$ „	1·0631	1·0650	
201·48	1·0197	$^1/_4$ „	1·0310	1·0320	1·0311
201·34	1·0098	$^1/_8$ „	1·0202	1·0159	1·0155

Cadmiumnitrat.

211·92	1·0954	$^1/_1$ normal	1·1648		
204·34	1·0479	$^1/_2$ „	1·0742	1·0793	
201·94	1·0249	$^1/_4$ „	1·0385	1·0389	1·0365
200·44	1·0119	$^1/_{16}$ „	1·0177	1·0193	1·0181

Cadmiumsulfat.

244·76	1·0973	$^1/_1$ normal	1·3476		
219·94	1·0487	$^1/_2$ „	1·1574	1·1609	
209·72	1·0244	$^1/_4$ „	1·0780	1·0774	1·0759
203·54	1·0120	$^1/_8$ „	1·0335	1·0380	1·0383

Kaliumchlorid.

187·98	1·0466	$^1/_1$ normal	0·9872		
192·26	1·0235	$^1/_2$ „	0·9874	0·9936	
195·08	1·0117	$^1/_4$ „	0·9903	0·9968	0·9937
196·70	1·0059	$^1/_8$ „	0·9928	0·9984	0·9951

Kaliumchromat.

202·90	1·0935	$^1/_1$ normal	1·1133		
200·28	1·0475	$^1/_2$ „	1·0528	1·0551	

t	s		η gef.	η aus $\eta\,{}^1/_1$	η aus $\eta\,{}^1/_2$
198·98	1·0241	$^1/_4$ normal	1·0224	1·0272	1·0260
199·20	1·0121	$^1/_8$ „	1·0116	1·0135	1·0129
		Kaliumeisencyanid.			
199·98	1·0574	$^1/_1$ normal	1·0610		
198·24	1·0289	$^1/_2$ „	1·0211	1·0301	
198·60	1·0143	$^1/_4$ „	1·0108	1·0149	1·0117
199·10	1·0092	$^1/_8$ „	1·0082	1·0074	1·0058
		Ferrocyankalium.			
208·82	1·0617	$^1/_1$ normal	1·1124		
203·46	1·0300	$^1/_2$ „	1·0514	1·0547	
200·84	1·0150	$^1/_4$ „	1·0228	1·0270	1·0255
200·14	1·0074	$^1/_8$ „	1·0116	1·0134	1·0127
199·08	1·0037	$^1/_{16}$ „	1·0026	1·0064	1·0063
		Kaliumnitrat.			
183·28	1·0605	$^1/_1$ normal	0·9753		
189·94	1·0305	$^1/_2$ „	0·9822	0·9876	
193·58	1·0161	$^1/_4$ „	0·9870	0·9937	0·9911
196·24	1·0075	$^1/_8$ „	0·9921	0·9969	0·9955
		Kaliumsulfat.			
206·54	1·0664	$^1/_1$ normal	1·1051		
202·14	1·0338	$^1/_2$ „	1·0486	1·0513	
200·00	1·0170	$^1/_4$ „	1·0206	1·0253	1·0240
199·18	1·0084	$^1/_8$ „	1·0078	1·0126	1·0129
		Kobaltchlorid.			
227·02	1·0571	$^1/_1$ normal	1·2041		
212·64	1·0286	$^1/_2$ „	1·0975	1·0973	
205·94	1·0144	$^1/_4$ „	1·0482	1·0475	1·0476
202·74	1·0058	$^1/_8$ „	1·0232	1·0235	1·0235
		Kobaltnitrat.			
216·56	1·0728	$^1/_1$ normal	1·1657		
206·70	1·0369	$^1/_2$ „	1·0754	1·0797	
201·90	1·0184	$^1/_4$ „	1·0318	1·0391	1·0370
201·00	1·0094	$^1/_8$ „	1·0180	1.0194	1·0183
		Kobaltsulfat.			
251·08	1·0750	$^1/_1$ normal	1·3543		
222·60	1·0383	$^1/_2$ „	1·1598	1·1633	
210·54	1·0193	$^1/_4$ „	1·0766	1·0787	1·0769
205·06	1·0110	$^1/_8$ „	1·0402	1·0386	1·0378
		Kupferchlorid.			
226·04	1·0624	$^1/_1$ normal	1·2050		
212·16	1·0313	$^1/_2$ „	1·0977	1·0977	

t	s		η gef.	η aus η $^1/_1$	η aus η $^1/_2$
205·40	1·0158	$^1/_4$ normal	1·0470	1·0477	1·0478
203·08	1·0077	$^1/_8$ „	1·0268	1·0236	1·0237
		Kupfernitrat.			
218·50	1·0755	$^1/_1$ normal	1·1792		
207·56	1·0372	$^1/_2$ „	1·0802	1·0859	
203·50	1·0185	$^1/_4$ „	1·0400	1·0421	1·0393
201·00	1·0092	$^1/_8$ „	1·0179	1·0208	1·0195
		Kupfersulfat.			
250·83	1·0790	$^1/_1$ normal	1·3580		
222·30	1·0402	$^1/_2$ „	1·1603	1·1654	
210·96	1·0205	$^1/_4$ „	1·0802	1·0795	1·0770
204·84	1·0103	$^1/_8$ „	1·0384	1·0390	1·0378
201·86	1·0050	$^1/_{16}$ „	1·0180	1·0193	1·0187
		Lithiumchlorid.			
222·26	1·0243	$^1/_1$ normal	1·1423		
209·84	1·0129	$^1/_2$ „	1·0665	1·0688	
204·34	1·0062	$^1/_4$ „	1·0314	1·0338	1·0328
201·00	1·0030	$^1/_8$ „	1·0116	1·0168	1·0162
		Lithiumsulfat.			
246·06	1·0453	$^1/_1$ normal	1·2905		
221·46	1·0234	$^1/_2$ „	1·1372	1·1360	
209·92	1·0115	$^1/_4$ „	1·0655	1·0658	1·0665
204·50	1·0057	$^1/_8$ „	1·0320	1·0324	1·0327
		Magnesiumchlorid.			
230·82	1·1375	$^1/_1$ normal	1·2015		
213·94	1·0188	$^1/_2$ „	1·0940	1·0961	
206·28	1·0091	$^1/_4$ „	1·0445	1·0469	1·0458
202·54	1·0043	$^1/_8$ „	1·0206	1·0232	1·0228
		Magnesiumnitrat.			
221·92	1·0512	$^1/_1$ normal	1·1706		
209·80	1·0259	$^1/_2$ „	1·0824	1·0819	
204·54	1·0130	$^1/_4$ „	1·0396	1·0402	1·0404
201·90	1·0066	$^1/_8$ „	1·0198	1·0199	1·0200
		Magnesiumsulfat.			
257·46	1·0584	$^1/_1$ normal	1·3673		
225·26	1·0297	$^1/_2$ „	1·1639	1·1693	
211·68	1·0152	$^1/_4$ „	1·0784	1·0814	1·0788
204·12	1·0076	$^1/_8$ „	1·0320	1·0399	1·0387
		Manganchlorür.			
229·16	1·0513	$^1/_1$ normal	1·2089		
214·20	1·0259	$^1/_2$ „	1·0982	1·0995	

t	s		η gef.	η aus η $^1/_1$	η aus η $^1/_2$
206·28	1·0125	$^1/_4$ normal	1·0481	1·0486	1·0479
202·60	1·0063	$^1/_8$ „	1·0230	1·0240	1·0237
		Mangannitrat.			
220·56	1·0690	$^1/_1$ normal	1·1831		
209·28	1·0349	$^1/_2$ „	1·0867	1·0877	
204·24	1·0174	$^1/_4$ „	1·0426	1·0429	1·0425
202·06	1·0093	$^1/_8$ „	1·0235	1·0212	1·0210
		Mangansulfat.			
253·62	1·0728	$^1/_1$ normal	1·3640		
224·78	1·0365	$^1/_2$ „	1·1690	1·1679	
210·68	1·0179	$^1/_4$ „	1·0761	1·0807	1·0817
204·80	1·0087	$^1/_8$ „	1·0366	1·0396	1·0400
201·62	1·0041	$^1/_{16}$ „	1·0158	1·0196	1·0198
		Natriumsulfat.			
230·96	1·0606	$^1/_1$ normal	1·2291		
213·76	1·0309	$^1/_2$ „	1·1058	1·1087	
206·48	1·0156	$^1/_4$ „	1·0522	1·0529	1·0515
202·38	1·0079	$^1/_4$ „	1·0235	1·0261	1·0254
		Nickelchlorid.			
226·84	1·0591	$^1/_1$ normal	1·2055		
212·04	1·0308	$^1/_2$ „	1·0968	1·0977	
205·16	1·0144	$^1/_4$ „	1·0443	1·0478	1·0473
202·10	1·0067	$^1/_8$ „	1·0210	1·0236	1·0233
		Nickelnitrat.			
218·64	1·0755	$^1/_1$ normal	1·1800		
208·10	1·0381	$^1/_2$ „	1·0840	1·0862	
203·78	1·0192	$^1/_4$ „	1·0422	1·0422	1·0411
201·24	1·0096	$^1/_8$ „	1·0195	1·0209	1·0204
		Nickelsulfat.			
251·88	1·0773	$^1/_1$ normal	1·3615		
222·76	1·0391	$^1/_2$ „	1·1615	1·1668	
210·08	1·0198	$^1/_4$ „	1·0751	1·0802	1·0777
203·76	1·0017	$^1/_8$ „	1·0323	1·0393	1·0381
		Quecksilberchlorid.			
196·20	1·0275	$^1/_4$ normal	1·0116		
197·40	1·0138	$^1/_8$ „	1·0042	1·0058	
		Rubidiumchlorid.			
184·94	1·0610	$^1/_1$ normal	0·9846		
		Schwefelsäure.			
210·80	1·0303	$^1/_1$ normal	1·0898		

t	s		η gef.	η aus η $^1/_1$	η aus η $^1/_2$
204·77	1·0154	$^1/_2$ normal	1·0433	1·0439	1·0439
202·10	1·0074	$^1/_4$ „	1·0216	1·0217	1·0217
200·24	1·0035	$^1/_8$ „	1·0082	1·0082	1·0108
		Silbernitrat.			
185·12	1·1386	$^1/_1$ normal	1·0576		
190·14	1·0692	$^1/_2$ „	1·0200	1·0284	
193·74	1·0348	$^1/_4$ „	1·0060	1·0141	1·0100
195·94	1·0173	$^1/_8$ „	1·0002	1·0070	1·0050
		Strontiumchlorid.			
213·02	1·0676	$^1/_1$ normal	1·1411		
205·80	1·0336	$^1/_2$ „	1·0674	1·0682	
202·56	1·0171	$^1/_4$ „	1·0338	1·0336	1·0331
200·41	1·0084	$^1/_8$ „	1·0141	1·0166	1·0164
		Strontiumnitrat.			
205·32	1·0822	$^1/_1$ normal	1·1150		
200·68	1·0419	$^1/_2$ „	1·0491	1·0559	
199·92	1·0208	$^1/_4$ „	1·0240	1·0276	1·0243
199·50	1·0104	$^1/_8$ „	1·0114	1·0138	1·0121
		Thallonitrat.			
186·14	1·0562	$^1/_4$ normal	0·9865		
192·48	1·0283	$^1/_8$ „	0·9932	0·9932	
		Zinkchlorid.			
223·76	1·0590	$^1/_1$ normal	1·1890		
212·01	1·0302	$^1/_2$ „	1·0959	1·0904	
206·64	1·0152	$^1/_4$ „	1·0526	1·0442	1·0468
202·48	1·0077	$^1/_8$ „	1·0238	1·0218	1·0232
		Zinknitrat.			
215·66	1·0758	$^1/_1$ normal	1·1642		
207·98	1·0404	$^1/_2$ „	1·0857	1·0790	
203·18	1·0191	$^1/_4$ „	1·0390	1·0389	1·0410
201·08	1·0096	$^1/_8$ „	1·0186	1·0186	1·0203
		Zinksulfat.			
252·46	1·0792	$^1/_1$ normal	1·3671		
224·68	1·0402	$^1/_2$ „	1·1726	1·1695	
211·52	1·0198	$^1/_4$ „	1·0824	1·0813	1·0829
204·50	1·0094	$^1/_8$ „	1·0358	1·0399	1·0406
201·07	1·0047	$^1/_{16}$ „	1·0137	1·0197	1·0194

Über die Arrheniussche Exponentialformel.

Arrhenius[1]) hat eine Exponentialformel

$$\eta = A^x$$

[1]) Diese Zeitschrift **1**, 285. 1887.

aufgestellt, worin A eine jedem Körper eigentümliche Konstante, x die Konzentration bedeutet. x wird bei Salzen zweckmässig durch den Quotienten aus den Grammäquivalent für 100 ccm Lösung in den Prozentgehalt ausgedrückt. Diese Formel liefert nach Arrhenius für Nichtelektrolyte sehr gute Werte, grösser sind die Abweichungen bei Salzen, sie betragen bei höchstens normalen Lösungen teilweise mehr als die wahrscheinlichen Versuchsfehler, erreichen aber niemals die Höhe von 1% des Wertes von η. Dies giebt allerdings auf die Änderung der Reibung, durch das gelöste Salz berechnet, vielfach einen weit höheren prozentualen Fehler. Ein Blick auf die vorstehende Tabelle zeigt, dass innerhalb dieser Grenze die Formel stets richtige Werte giebt. Freilich liegen die Abweichungen z. B. beträchtlich ausserhalb der Fehlergrenze, welche drei Einheiten der dritten Stelle beträgt.

Betrachtet man die von mir gegebenen Tabellen genauer, so lässt sich unschwer erkennen, dass die Berechnung bei allen Chloriden befriedigende, zum Teil gute Übereinstimmung liefert. Mehr wie drei Einheiten der dritten Stelle beträgt die Abweichung nur bei der $\frac{1}{8}$-normalen Cadmiumchloridlösung und $\frac{1}{8}$-normalen Lithiumchloridlösung, nämlich vier Einheiten. Vielleicht liegt hier ein etwas grösserer Versuchsfehler vor, wahrscheinlich ist, dass die eigentümlichen Dissociationsverhältnisse der beiden Salze im Spiele sind, worauf noch zurückzukommen sein wird.

Über die Ausnahmen bei KCl und $ZnCl_2$ vergleiche auf Seite 43.

Berechnet man aus allen vorliegenden Beobachtungen den Mittelwert von A nach

$$A = \frac{\Sigma log. \eta}{\Sigma x}$$

und weiter aus diesem Mittelwert den Wert von η für die verschiedenen Konzentrationen, so ergiebt sich deshalb bei Chloriden eine recht befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Werten. Etwas grössere Abweichungen — vier Einheiten der dritten Dezimale — finden sich nur bei den Normallösungen von $MgCl_2$, $NiCl_2$, $BaCl_2$ und besonders $LiCl$, wo die Abweichung auf sechs Einheiten steigt. Ich stelle die berechneten und gefundenen Werte hier nebeneinander.

$BaCl_2$	1/1	1/2	1/4	1/8
η gef.	1·1228	1·0572	1·0283	1·0128
ber. aus A I	1·1186	1·0576	1·0284	1·0141
ber. aus A II	1·1147	1·0556	1·0275	1·0136
$CaCl_2$				
η gef.	1·1563	1·0764	1·0362	1·0172
ber. aus A I	1·1558	1·0751	1·0368	1·0183
ber. aus A II	1·1552	1·0748	1·0367	1·0170

$CdCl_2$	1/1	1/2	1/4	1/8
η gef.	1·1342	1·0631	1·0310	1·0202
ber. aus *A* I	1·1351	1·0654	1·0322	1·0160
ber. aus *A* II	1·1361	1·0659	1·0324	1·0161
KCl				
η gef.	0·9872	0·9874	0·9903	0·9928
ber. aus *A* I	0·9776	0·9888	0·9943	0·9972
ber. aus *A* II	0·9670	0·9834	0·9916	0·9958
$CoCl_2$				
η gef.	1·2041	1·0975	1·0482	1·0232
ber. aus *A* I	1·2044	1·0975	1·0476	1·0235
ber. aus *A* II	1·2056	1·0980	1·0478	1·0236
$CuCl_2$				
η gef.	1·2050	1·0977	1·0470	1·0268
ber. aus *A* I	1·2067	1·0985	1·0481	1·0238
ber. aus *A* II	1·2087	1·0994	1·0485	1·0240
$LiCl$				
η gef.	1·1423	1·0665	1·0314	1·0116
ber. aus *A* I	1·1367	1·0662	1·0325	1·0161
ber. aus *A* II	1·1303	1·0632	1·0311	1·0154
$MgCl_2$				
η gef.	1·2015	1·0940	1·0445	1·0206
ber. aus *A* I	1·1970	1·0941	1·0460	1·0206
ber. aus *A* II	1·1918	1·0917	1·0448	1·0222
$MnCl_2$				
η gef.	1·2089	1·0982	1·0481	1·0230
ber. aus *A* I	1·2076	1·0989	1·0483	1·0238
ber. aus *A* II	1·2061	1·0982	1·0479	1·0237
$NiCl_2$				
η gef.	1·2055	1·0968	1·0443	1·0210
ber. aus *A* I	1·2011	1·0959	1·0468	1·0231
ber. aus *A* II	1·1958	1·0936	1·0457	1·0226
$SrCl_2$				
η gef.	1·1411	1·0674	1·0338	1·0141
ber. aus *A* I	1·1391	1·0673	1·0331	1·0164
ber. aus *A* II	1·1370	1·0663	1·0326	1·0162
$ZnCl_2$				
η gef.	1·1828	1·0960	1·0526	1·0238
ber. aus *A* I	1·1985	1·0948	1·0463	1·0229
ber. aus *A* II	1·2086	1·0993	1·0485	1·0240

Die erwähnte Abweichung bei den Normallösungen von $MgCl_2$, $BaCl_2$, $NiCl_2$, und $LiCl$ schliesst sich an die von Reyher beobachteten Abweichungen bei den gleichkonzentrierten Lösungen von Natriumbenzoat und andern vollständig an.

Nicht unerwähnt darf die sehr schlechte Übereinstimmung bei Kaliumchlorid bleiben, bei welchem bekanntlich ein Minimum der Rei-

bung vorliegt. Auch Zinkchlorid folgt dem Arrheniusschen Gesetze nicht, bekanntlich tritt in seinen Lösungen hydrolytische Spaltung auf, auf welche die Unregelmässigkeit zurückzuführen sein dürfte.

Bei den Nitraten giebt die Arrheniussche Formel die Beobachtungen weit weniger genau wieder, zum Teil noch weniger bei den Sulfaten. Teilweise sind die Abweichungen sehr beträchtlich, z. B. beim Bleinitrat, im allgemeinen steigen sie aber auch hier nur bis zu 5 Einheiten der 3ten Stelle nach dem Komma, und auch dies meist nur bei den Werten für $^1/_2$- oder $^1/_8$-normale Lösungen.

Für die A-Werte gestalten sich die Abweichungen bei den Nitraten ähnlich wie bei den Chloriden, der berechnete Wert der Normallösung fällt meistens aus der Fehlergrenze heraus, einerlei ob man den beobachteten Wert zur Bestimmung von A mit heranzog oder nicht. Auffällig ist, dass beim Calciumnitrat der Wert A II alle Beobachtungen besser und zwar gut wiedergiebt. Beim Kobaltnitrat liegt der Wert der $^1/_4$ Normallösung ausserhalb der Fehlergrenze, es liegt hier wahrscheinlich ein Beobachtungsfehler vor.

Nirgends, mit Ausnahme des Natriumsulfats, Lithiumsulfates und allenfalls des Cadmiumsulfates, liefern die A I-Werte bei den Sulfaten genügende Werte von η. Im allgemeinen sind hier die Werte von $^1/_1$ η zu niedrig, die für $^1/_8$ zu hoch berechnet. Mehr wie 1 % beträgt der Fehler allerdings nirgends; das Maxinum findet sich beim Nickelsulfat und beträgt 11·7 Einheiten der 3ten Decimale auf rund 1350 Einheiten.

Gedenkt man des Einflusses des Molekularzustandes auf die innere Reibung und erinnert man sich, dass die Chloride im allgemeinen grössere Dissociation aufweisen als die Nitrate, beide aber grössere als die Sulfate, so wird man geneigt sein anzunehmen, das die Arrheniussche Formel viel besser noch die Abhängigkeit der Reibung von der Konzentration ausdrücken würde, wenn nicht mit letzterer die Dissociation oder allgemeiner der Molekularzustand der Lösung sich änderte und ferner dass die Exponentialformel am besten bei noch sehr wenig oder bereits sehr stark dissociirten Lösungen stimmen wird. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht noch folgendes. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist eine ausgezeichnete bei den von Arrhenius untersuchten Lösungen von Nichtelektrolyten. Unter den Salzen zeigt Cadmiumchlorid eine sehr gute Uebereinstimmung, es ist, nach Analogie des Cadmiumjodids, als sehr wenig dissociirt anzunehmen, ähnliches gilt für Cadmiumsulfat, bei dem die für ein Sulfat befriedigende Uebereinstimmung auf Rechnung der langsam sich ändernden Dissociation zu setzen sein dürfte. Natriumsulfat zeigt aus gleichem

Grunde gute Uebereinstimmung, nur ist bei ihm die Dissociation schon bei der Normallösung so weit vorgeschritten, dass die weitere Änderung nicht sehr in Betracht kommt.

Bei den Chloriden tritt noch Chlorlithium durch schlechte Uebereinstimmung hervor, bei den Nitraten das Silbernitrat und Bleinitrat. Berechnet man für $LiCl$ und $AgNO_3$ und für die entsprechenden Natriumsalze die Grösse der Dissociation, so findet sich in Prozenten bei

	$NaCl$	$LiCl$	$NaNO_3$	$AgNO_3$
$^1/_1$ normal	67·56	62·67	63·28	58·89
$^1/_2$ „	73·58	70·10	71·18	67·51
$^1/_{10}$ „	84·09	82·19	83·80	82·14

Bei der Verdünnung von normaler zu $^1/_2$- und zu $^1/_{10}$-normaler Konzentration findet also ein intensiveres Fortschreiten der Dissociation beim $LiCl$ und $AgNO_3$ als beim $NaCl$ und $NaNO_3$ statt und demnach dürfen wir eine grössere Änderung der Eigenschaften der Lösung erwarten.

Ich gebe nachstehend noch die Werte von A I und A II für Nitrate und Sulfate, unterlasse aber die Vergleichung der Werte von η.

Hervorheben möchte ich noch, dass auch die Schwefelsäure sich der Exponentialformel gut anpasst und also auch die Werte von η gut aus der Grösse A berechnet werden können. Dieser Wert und überhaupt alle Werte von A, welche die Beobachtungen innerhalb 3 Einheiten der dritten Dezimale wiedergeben, sind durch einen Stern gekennzeichnet.

	A I	A II
Aluminiumsulfat	1·3931	1·3780
Baryumnitrat	—	1·0421*
Berylliumsulfat	1·3507	1·3394
Bleinitrat	1·0897	1·0769
Calciumnitrat	1·1074	1·1172*
Cadmiumnitrat	1·1648	1·1565
Cadmiumsulfat	1·3428	1·3373
Kaliumchromat	1·1081	1·1024
Kaliumeisencyanid	1·0555	1·0492
Kaliumeisencyanür	1·1051	1·0973
Kaliumnitrat	0·9664	0·9562
Kaliumsulfat	1·0982	1·0903
Kobaltnitrat	1·1581	1·1494
Kobaltsulfat	1·3517*	1·3486
Kupfernitrat	1·1729	1·1656
Kupfersulfat	1·3533	1·3488
Lithiumsulfat	1·2911*	1·2909
Magnesiumnitrat	1·1704*	1·1704*
Magnesiumsulfat	1·3584	1·3440

	AI	*AII*
Mangannitrat	1·1837*	1·1844*
Mangansulfat	1·3566	1·3505
Natriumsulfat	1·2253	1·2210
Nickelnitrat	1·1777*	1·1752
Nickelsulfat	1·3498	1·3366
Schwefelsäure	1·0880*	1·0861
Silbernitrat	1·0447	1·0301
Strontiumnitrat	1·1078	1·0996
Zinknitrat	1·1666*	1·1695
Zinksulfat	1·3613	1·3551

Über die innere Reibung als additive Eigenschaft.

Die meisten Eigenschaften der Salzlösungen haben sich als additive[1]) erwiesen, die Konstanten setzen sich additiv aus den Konstanten für das Metall und das Säureradikal zusammen.

Diese Erscheinung ist jedoch vielfach verdeckt, da sie streng nur gültig zu sein scheint, wenn die Salzlösungen sich in gleichem Dissociationszustand befinden. Am reinsten erscheint deshalb die Erscheinung für das elektrische Leitungsvermögen, für welches unmittelbar[2]) nur die dissociierten Molekeln in Betracht kommen. Bei der Reibung sind alle Molekeln, gleichgültig ob dissociirt oder nicht, beteiligt, der Molekularzustand der Lösung ist aber von bedeutendem Einfluss auf ihre Werte, wie schon die früheren Versuche mit Chromsulfat und Kupferchlorid zeigten. Andeutungen für additives Verhalten der Flüssigkeitsreibung ergaben sich erst beim Studium verdünnter Lösungen. Reyher fand, dass beim Übergang folgender Säuren in die Natriumsalze die Reibung um einen annähernd gleichen Betrag — durchschnittlich 347 — wächst.

	HCl	*HBr*	*$HClO_3$*	*HNO_3*	*$HClO_4$*
Zuwachs des *A*	302	319	381	389	344

Berücksichtigt man, dass die zweite Stelle dieser Werte bis zu drei Einheiten fehlerhaft sein kann, so ergiebt sich eine recht befriedigende Übereinstimmung und es ist die Annahme gerechtfertigt, dass in diesen Natriumsalzen der Wert der Reibung sich additiv zusammensetzt aus der Reibung des Metalls und der des Säureradikals. Die noch ausserhalb der Versuchsfehler liegende Abweichung als Folge des nicht bei allen in Betracht kommenden Lösungen gleichartigen Molekularzustandes zu betrachten, wird vorläufig als erlaubt gelten müssen, auch ohne dass der

[1]) Vgl. z. B. Arrhenius, diese Zeitschr. **1**, 646. 1887.

[2]) Mittelbar sind auch die nicht dissociierten Salzmolekeln von Einfluss, insofern die Reibung der Lösung von ihnen mit beeinflusst wird.

Molekularzustand als verschieden wirklich nachgewiesen ist. Berechnet man übrigens aus dem Leitvermögen für $^1/_1$- und $^1/_{10\,000}$- normale Lösung die Grösse der Dissociation, so erhält man z. B.:

für	KCl	$NaCl$	KNO_3	$NaNO_3$
	76·01%	67·54%	62·30%	63·28%

Man erkennt, dass selbst für nahe verwandte Lösungen beträchtliche Verschiedenheiten im Molekularzustande vorliegen, wie sie hier in dem Verhältnis zwischen Chlorid und Nitrat zu Tage treten.

Verfolgt man diese Andeutung eines additiven Charakters bei den von mir untersuchten Salzen, so kommt man zu Resultaten, welche in den nachfolgenden Tabellen niedergelegt sind. Dieselben enthalten je für $^1/_1$-, $^1/_2$- und $^1/_4$-Normallösung die Differenzen zwischen den Sulfaten, Chloriden und Nitraten und den betreffenden Natriumsalzen. Diese Differenzen haben hier also ähnliche Bedeutung, wie die Valsonschen Moduln für die spezifischen Gewichte.

Als Einheit habe ich die Natriumsalze gewählt, trotzdem dann einige Moduln negativ werden, weil die noch in Betracht kommenden Kaliumsalze z. T. Minima der Reibung zeigen und mir deshalb als Vergleichskörper wenig geeignet erscheinen.

Reibung	$^1/_1$			$^1/_2$			$^1/_4$		
von mit	SO_4	Cl	NO_3	SO_4	Cl	NO_3	SO_4	Cl	NO_3
H	— 1393	— 0302	— 0389	— 0625	— 0133	— 0144	— 0306	— 0073	— 0070
K	— 1240	—	— 0902	— 0572	—	— 0437	— 0316	—	— 0252
Na	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000
Li	0614	0450	—	0314	0194	—	0133	0075	—
Ca	—	0590	0517	—	0293	0274	—	0123	0096
Sr	—	0438	0495	—	0203	0232	—	0099	0118
Ba	—	0255	—	—	0101	0178	—	0024	0092
Mg	1382	1042	1051	0581	0469	0565	0262	0206	0274
Zn	1380	0878	0987	0668	0454	0598	0302	0287	0268
Mn	1349	1116	1176	0632	0511	0608	0239	0242	0304
Co	1252	1068	1002	0540	0504	0495	0244	0243	0196
Ni	1324	1082	1145	0557	0497	0581	0229	0204	0200
Cu	1289	1077	1137	0545	0506	0543	0280	0238	0278
Cd	1185	0369	0993	0516	0160	0483	0258	0071	0263
Pb	—	—	0355	—	—	0159	—	—	0052
Rb	—	— 1127	—	—	—	—	—	—	—
Cs	—	— 1198	—	—	—	—	—	—	—
Tl	—	—	—	—	—	— 0394	—	—	—
Hg	—	—	—	—	—	—	—	—	— 0123
Be	1309	—	—	0562	—	—	0227	—	0190
Al	1773	—	—	—	—	—	—	—	—
Ag	—	—	— 0079	—	—	— 0059	—	—	— 0062

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, dass eine, allerdings sehr angenäherte, Beziehung zwischen den aus den Chloriden und den Nitraten gewonnenen Werten besteht. Im allgemeinen zeigt sich eine ausserhalb der Versuchsfehler liegende ziemlich konstante Differenz, welche höchstens denselben Wert hat, wie die von Reyher beobachteten Differenzen für den Wert des Natriums in Salzen starker Säuren. Wir werden auch hier diesen Unterschied auf Rechnung der verschiedenen Reibung des Säureradikals im Salz und in den freien Säuren setzen dürfen.

Eigentümliche Abweichungen zeigen das Cobalt- und Calciumnitrat, bei welchen der Wert aus dem Nitrat kleiner ist als der aus dem Chlorid; eine Erklärung für dieses Verhalten vermag ich nicht zu geben.

Einen auffällig grossen Unterschied weist das Cadmium auf; der aus dem Chlorid gewonnene Wert ist viel kleiner als der aus dem Nitrate, letzteren dürfen wir als den normalen betrachten, weil er sich eng an die Werte der verwandten Metalle anschliesst. Eine Erklärung der geringen Reibung des Cadmiumchlorids wird voraussichtlich in der geringen Dissociation zu suchen sein, auf welche die Leitfähigkeit des Jodids hinweist.

Völlig verschiedene Werte liefern die Sulfate. Annähernde Übereinstimmung mit den Zahlen aus Chlorid und Nitrat ist nur beim Kaliumsulfat vorhanden, alle andern liefern, abgesehen von der Schwefelsäure, höhere Werte. Man wird dies ohne weiteres damit erklären dürfen, dass beim Kalium- und Natriumsulfat annähernd gleicher, bei den andern Sulfaten und der Schwefelsäure aber ein davon verschiedener Molekularzustand vorliegt. Und zwar kann man, gestützt auf die Leitfähigkeit, annehmen, dass bei der Schwefelsäure die Dissociation weiter, bei den Sulfaten der zweiwertigen Metalle aber weniger weit vorgeschritten als bei gleich konzentrierten Alkalisulfaten. Diese Verhältnisse ändern sich bei abnehmender Konzentration. Die aus den Werten der halbnormalen etc. Lösungen berechnete Zahlenreihe zeigt, dass die aus dem Sulfat berechnete Reibung des Metalls der aus dem Chlorid oder Nitrat — besonders der aus letzterem — berechneten verhältnismässig immer ähnlicher wird.

Da Arrhenius an einigen Mischungen von Salzlösungen nachgewiesen hat, dass auch deren Reibung nach der Exponentialformel berechnet werden kann, so wäre es vielleicht richtiger, $log\ \eta$ statt η selbst auf das additive Verhalten zu prüfen. In der That tritt dasselbe auch bei $log\ \eta$ zu Tage, doch habe ich geglaubt, zur Darstellung nicht $log\ \eta$, sondern η wählen zu müssen, weil die Gültigkeit der Exponentialformel hierfür erst in weiterem Umfange nachgewiesen werden müsste.

Von eigenen Untersuchungen in dieser Richtung habe ich abgesehen, weil von anderer Seite über das Verhalten von gemischten Salzlösungen Versuche ausgeführt sind, deren Veröffentlichung bevorsteht.

Dass die innere Reibung eines Salzes sich additiv aus der Reibung des Metalls und des Säureradikales zusammensetzt, scheint mir nach dem Mitgeteilten sicher zu sein. Dieser additive Charakter der inneren Reibung tritt allerdings weit weniger zu Tage als dies bei andern Eigenschaften verdünnter Salzlösungen der Fall ist, weil die innere Reibung in zu hohem Grade von dem Molekularzustande beeinflusst wird und deshalb mehr wie andere Eigenschaften gleicher Molekularzustand zur Vergleichung notwendig erscheint.

Über stöchiometrische Beziehungen bei der inneren Reibung.

Aus den vorstehend mitgeteilten Tabellen ergiebt sich ohne Weiteres, dass die innere Reibung nah verwandter Metalle von annähernd gleicher Grösse ist. Man erkennt besonders leicht die grosse Annäherung in den Werten der Magnesiagruppe, also bei *Mg*, *Zn*, *Co*, *Ni*, *Mn*, *Cu* und, wenn wir vom Cadmiumchlorid absehen, auch bei *Cd*.

Eine zweite Gruppe wird gebildet durch die Erdalkalimetalle, während die Alkalimetalle eine dritte, allerdings wenig einheitliche Gruppe bilden. Versucht man die Metalle, für welche nur ein Salz untersucht wurde und die am Fusse der genannten Tabellen aufgeführt sind, einzuordnen, so zeigt sich, dass *Rb*, *Cs*, *Tl* sich wie *K* verhalten und — wenigstens bei den untersuchten Konzentrationen — für Wasserstoff einer Säure substituiert, die innere Reibung vermindern. Bei ihnen sinkt die innere Reibung um so mehr, je höher das Molekulargewicht des Metalles ist.

Ein weiteres einwertiges Metall, das Silber, vermehrt im Nitrat die Reibung der Salpetersäure nur wenig, beträchtlich weniger als Natrium oder gar Lithium, also auch hier entspricht steigendes Atomgewicht abnehmender Reibung. Gleiches gilt für die Gruppe der alkalischen Erden, denen sich das nur als Sulfat untersuchte und deshalb nicht direkt vergleichbare Beryllium anschliesst. Unter Berücksichtigung der additiven Verhältnisse lässt sich aber als sicher angeben, dass die Reibung des Nitrats und Chlorids jedenfalls grösser ist, als die der entsprechenden Calciumverbindungen. In der Magnesiagruppe tritt die reciproke Beziehung zwischen Reibung und Atomgewicht weniger deutlich hervor, da die Werte an sich sehr nahe liegen.

Während aber innerhalb der einzelnen Gruppen mit steigendem Atomgewicht die Reibung abnimmt, ist dies nicht für die ganze Reihe

der Metalle der Fall, die innere Reibung stellt sich vielmehr als periodische Funktion des Atomgewichts dar. Dies Ergebnis wird durch die folgenden Tabellen veranschaulicht. In dieselben sind alle in Normallösung bestimmten Werte aufgenommen, die Werte von $Ba(NO_3)_2$, $TlNO_3$ sind nach der Exponentialformel extrapoliert.

Chloride.

1		*H* 1·0671					
2	*Li* 1·1423						
3		*Na* 1·0973		*Mg* 1·2015			
4	*K* 0·9872		*Ca* 1·1563		*Mn* 1·2089, *Co* 1·2041, *Ni* 1·2055, *Cu* 1·2050		
5				*Zn* 1·1828			
6	*Rb* 0·9846		*Sr* 1·1411				
7				*Cd* 1·1342			
8	*Cs* 0·9775		*Ba* 1·1228				

Nitrate.

1		*H* 1·0266							
2									
3		*Na* 1·0671		*Mg* 1·1706					
4	*K* 0·9753		*Ca* 1·1172					*Mn* 1·1831	*Co* 1·1657, *Ni* 1·1800, *Cu* 1·1792
5				*Zn* 1·1642					
6			*Sr* 1·1150						
7		*Ag* 1·0576		*Cd* 1·1648					
8			*Ba* 1·0893						
9									
10									
11					*Tl* 0·9471	*Pb* 1·1010			

Sulfate.

1		*H* 1·0898					
2	*Li* 1·2905		*Be* 1·3600				
3		*Na* 1·2291		*Mg* 1·3673	*Al* 1·4064	*Mn* 1·3640, *Co* 1·3543, *Ni* 1·3615, *Cu* 1·3580	
4	*K* 1·1051						
5				*Zn* 1·3671			
6							
7				*Cd* 1·3476			
8							

Die Reihenfolge bleibt also stets gewahrt, nur das Zinknitrat hat eine etwas kleinere Reibung, als man erwarten sollte, doch wird schon bei halbnormaler Lösung die richtige Reihenfolge wieder hergestellt.

Eine Ausnahme macht der Wasserstoff, die ganz besonderen Dissociationsverhältnisse der Säuren lassen aber keinen Vergleich mit den Salzen zu. Man kann vielleicht zweifelhaft sein, ob die innere Reibung als solche eine Funktion des Atomgewichts ist und ob diese scheinbare Beziehung etwa nur durch die Beziehungen der Reibung zur elektroly-

tischen Dissociation bezw. dem Leitvermögen hervorgerufen wird. Allerdings sind bei $\frac{1}{4}$-normalen Lösungen bei den Metallen der Magnesiareihe Unterschiede ausserhalb der Fehlergrenze nicht mehr mit Sicherheit nachweisbar, ebenso in der Reihe der Erdalkalimetalle. Es darf aber nach dem verschiedenen Verhalten der einzelnen Gruppen wohl angenommen werden, dass auch bei noch grösserer Verdünnung und sogar bei völliger Dissociation ein Einfluss des Atomgewichtes auf die innere Reibung stattfinden wird, eine Verfolgung desselben aber über die Gruppen hinaus bei deren Gliedern wird unmöglich bleiben.

Über den Einfluss der Dissociation auf die innere Reibung.

In dem Vorhergehenden ist häufig die Dissociation oder richtiger und allgemeiner der Molekularzustand der Lösung zum Vergleich mit der Reibung herangezogen. Dass eine Beziehung zwischen beiden Grössen besteht, muss als zweifellos betrachtet werden, die Versuche Reyhers lassen kaum eine andere Deutung zu. Ganz neuerdings ist von Le Blanc[1]) analoges für die Lichtbrechung beobachtet und analog gedeutet worden, gleichmässig dissociierte Säuren zeigen beim Übergang in die Natronsalze einen ziemlich gleichmässigen Zuwachs des Refraktionsäquivalentes, bei Säuren verschiedenen Dissociationszustandes ist der Zuwachs verschieden gross, und um so grösser, je weniger dissociiert die Säure war.

Sehr gut wird die von Reyher gefundene Thatsache auch erläutert durch das Verhalten der Sulfate. Während die Differenz zwischen Chlorid und Nitrat meist einen annähernd gleichen Betrag aufweist, wie die Differenz zwischen den Säuren, z. B.

$Cl - NO_3$ bei	H	Na	Mg	Ca	Sr	Zn	Mn	Cu
	405	318	309	391	261	248	258	258

übertrifft die Reibung des Sulfats, ausgenommen beim K, die des Chlorids um das 6—7fache des Unterschiedes zwischen Schwefelsäure und Salzsäure:

$\frac{SO_4}{2} - Cl$ bei	H	Na	Mg	Li	Zn	Mn	Cu
	227	1318	1658	1481	1781	1551	1530

Hervorzuheben ist aber folgendes. Reyher hat die Thatsache, dass schwache Säuren in Salzen grössere Reibung, als erwartet werden kann, aufweisen, mit der Vermehrung der Teilchen erklären wollen, welche

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 558. 1889.

durch die im Salz auftretende Dissociation bedingt ist. Wäre diese Erklärung richtig, so müsste umgekehrt Vermehrung der Reibung über den aus dem Salz oder der Säure berechneten Teil stattfinden, wenn die entsprechende Säure oder das Salz stärker dissociiert ist. Hiernach wären die Sulfate stärker dissociiert, als die Schwefelsäure selbst, was dem thatsächlichen Verhältnis nicht entspricht.

Bereits vor Reyher hatte Arrhenius[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass bei der Bildung von dissociierten Molekeln die Reibung abnehme und er stützte diese Ansicht besonders auf die Unmöglichkeit, ohne diese Voraussetzung die verkleinernde Wirkung zu erklären, welche manche Salze — wie die der Kaliumreihe — auf die Reibung des Wassers ausüben. Ich glaube, dass durch die Dissociation die Reibung sowohl vermehrt als vermindert werden kann, ob das eine oder das andere eintritt, hängt von Umständen ab, die sich noch der Beurteilung entziehen. Erinnern möchte ich aber daran, dass auch die Volumänderung, welche die Salzmolekeln bei der Verdünnung, also bei zunehmender Dissociation ihrer Lösungen, erleiden, sowohl in der einen als der anderen Richtung erfolgen kann.

Vollkommen wird sich der Einfluss der Dissociation auf die Reibung übrigens erst übersehen lassen, wenn man den Molekularzustand der untersuchten Lösungen genau kennt. Von besonderer Wichtigkeit verspricht hier die Methode von Beckmann[2]) zur Molekulargewichtsbestimmungen aus den Erhöhungen des Siedepunktes zu werden, doch sind noch vorher einige Punkte experimentell zu erledigen. Besonders bleibt noch genauer festzustellen, in welcher Weise bei Mischungen von zwei oder mehr gelösten Körpern deren Reibung in die Reibung der Mischung eintritt.

Es ergiebt sich aus der vorliegenden Untersuchung, dass die Exponentialformel von Arrhenius zwar in den vom Urheber angegebenen Grenzen sich völlig bewährt, aber die Beobachtungen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen nur teilweise wiedergiebt. Voraussichtlich würde dies vollkommener geschehen, wenn der Molekularzustand der Lösung sich nicht änderte.

Die innere Reibung scheint in verdünnten Lösungen additiv zu werden. Der Molekularzustand der Lösung ist von bedeutendem Einfluss auf die Reibung, der aus dissociierten Lösungen unter Annahme

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 296. 1887.
[2]) Diese Zeitschr. **4**, 532. 1889.

additiven Verhaltens berechnete Anteil der einzelnen Jonen an der Reibung der Lösung kann sowohl grösser oder kleiner sein, als er aus nichtdissociierter Lösung sich ergiebt. Ein früher vergeblich gesuchter Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Dichte der Lösung scheint mindestens insofern zu bestehen, als die fortschreitende Dissociation die Änderung der Dichte und der Reibung in gleichem Sinne beeinflusst.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, den 1. Dezember 1889.

Über die Abweichungen von den Gasgesetzen in Lösungen.

Von

Arthur A. Noyes.

Als van't Hoff seine wichtige Verallgemeinerung über die Anwendung des Boyleschen und Avogadroschen Gesetzes auf verdünnte Lösungen veröffentlichte, musste er zugeben, dass diese Gesetze scheinbar nur in der grossen Mehrzahl von Fällen der Wirklichkeit entsprechen und dass gewisse Ausnahmen bestehen, besonders bei den Salzen, starken Säuren und Basen in wässeriger Lösung, welche eine sehr viel grössere Gefrierpunktserniedrigung hervorbringen, als die Theorie verlangt. Diese Ausnahmen haben bekanntlich seitdem eine Erklärung durch die Dissociationshypothese von Arrhenius gefunden, welche die erwähnten Substanzen als in ihre elektrolytische Bestandteile dissociiert betrachtet. Ausser diesen Ausnahmen aber hat man in fast allen Fällen, wo eine Reihe von Gefrierpunktsbestimmungen ausgeführt worden ist, was auch die Substanz oder das Lösungsmittel gewesen sei, konstante Werte für das Molekulargewicht bei verschiedener Konzentration nicht gefunden, sondern es ist bewiesen worden, dass Unterschiede vorkommen, welche allerdings meistens klein sind, doch zuweilen sehr beträchtliche Dimensionen annehmen. Diese Abweichungen sind ohne Zweifel teilweise durch die Bildung von grösseren Molekularkomplexen in konzentrierterer Lösung zu erklären, sie sind aber, worauf mehrere Forscher[1]) schon hingedeutet haben, in den meisten Fällen ähnlichen Ursachen wahrscheinlich zuzuschreiben, welche das anormale Verhalten der Gase bei höheren Drucken hervorbringen. Eine mathematische Betrachtung dieser Abweichungen, insoweit als das vorliegende Versuchsmaterial gestattet, ist der Gegenstand dieser Abhandlung.

Nach dem Boyleschen Gesetze ist das Produkt des Volums und des osmotischen Druckes bei allen Konzentrationen konstant. Betrachten

[1]) Ostwald, diese Zeitschr. **2**, 280; Arrhenius, ibid. **2**, 499; Beckmann, ibid. **2**, 734.

wir jetzt von einem rein theoretischen Standpunkt die möglichen Ursachen, welche Abweichungen von diesem konstanten Werte hervorrufen könnten. Offenbar wie bei den Gasen[1]) muss das gesamte Volum der Lösung um das Volum der Molekeln der gelösten Substanz vermindert und der beobachtete Druck um eine die Anziehung zwischen diesen Molekeln darstellende Quantität vergrössert werden. Bei den Lösungen aber sind die Verhältnisse lange nicht so einfache wie bei den Gasen. Denn das Volum der Lösung muss nicht nur um das Volum der Substanzmolekeln, sondern auch um das der Molekeln des Lösungsmittels vermindert werden; denn beide vermindern in derselben Weise den freien Weg der sich bewegenden Molekeln. Ferner, ausser der gegenseitigen Anziehung der Substanzmolekeln, muss die Anziehung zwischen diesen und denen des Lösungsmittels in Betracht gezogen werden. Es scheint sogar wahrscheinlich, dass die erstere dieser Anziehungen im Vergleich mit der letzteren in verdünnten Lösungen zu vernachlässigen sein würde; denn die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels, welche eine bestimmte Substanzmolekel umgeben, muss immer viel grösser sein, als die Anzahl anderer Substanzmolekeln, welche sich in der Nähe befinden. Jedenfalls soll in der folgenden Diskussion die gegenseitige Anziehung der Substanzmolekeln ausser Acht gelassen werden, indem wir die völlige Rechtfertigung dieses Schrittes den Versuchsresultaten überlassen.

Um den obigen Betrachtungen eine mathematische Gestalt zu geben, führen wir die folgenden Buchstaben ein:

p sei der osmotische Druck,

v sei das Volum der Lösung in Litern, worin ein g-Molekulargewicht Substanz gelöst wird,

B das Volum eines g-Molekulargewichts der Substanz,

b das Volum der Molekeln in einem g-Molekulargewicht der Substanz,

c das Volum der Molekeln in einem Liter des Lösungsmittels.

Dann muss das Volum der Lösung v durch $[b + (v - B)\,c]$ vermindert werden. Ferner wird die Anziehung zwischen den Molekeln des gelösten Körpers und denen des Lösungsmittels der Menge von jedem in einem bestimmten Volum proportional sein. Diese Mengen sind aber $\frac{1}{v}$ resp. $\frac{v - B}{v}$ proportional. Deshalb, wenn a eine Konstante, die spezifische Anziehung, darstellt, müssen wir den osmotischen Druck p um die Grösse $\frac{a}{v} \cdot \frac{v - B}{v}$ vermindern, und die vollständige Formel lautet:

[1]) **Van der Waalssche Formel** $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) =$ **Konstante.**

$$\left(p - \frac{a}{v}\cdot\frac{v-B}{v}\right)(v - [b + (v-B)c]) = \left(p - \frac{a}{v}\cdot\frac{v-B}{v}\right)(1-c)\times$$
$$\left(v - \frac{b-Bc}{1-c}\right) = K, \text{ eine Konstante.}$$

Nun da der Wert von $\frac{a}{v}$ im Verhältnis zu p und gleichfalls der von B im Verhältnis zu v im allgemeinen klein wird, so können wir $\frac{v-B}{v}$ ohne merklichen Fehler gleich eins setzen. Machen wir diese Substitution und dividieren wir die Gleichung durch die Konstante $(1-c)$, so bekommen wir:

$$\left(p - \frac{a}{v}\right)\left(v - \frac{b-Bc}{1-c}\right) = pv - a - p\frac{b-Bc}{1-c} + \frac{a}{v}\cdot\frac{b-Bc}{1-c} = \frac{K}{1-c}.$$

Diese Gleichung wird noch einfacher durch die Betrachtung, dass, da der Ausdruck $\left(\frac{a}{v}\cdot\frac{v-Bc}{1-c}\right)$ sehr klein ist, wir annehmen können, v sei zu p umgekehrt proportional. Sei a_1 eine neue Konstante, dann nimmt die obige Formel folgende Gestalt an:

$$pv - p\frac{b-Bc}{1-c} + pa_1\frac{b-Bc}{1-c} = p\left(v - (1-a_1)\frac{b-Bc}{1-c}\right) = \frac{K}{1-c} + a$$

oder, wenn wir für das zweite Glied der Gleichung eine einzige Konstante substituieren und gleichfalls eine einzige Konstante $d = (1-a_1)\frac{b-Bc}{1-c}$ setzen, gelangen wir zu der einfachen Formel:

$$p(v-d) = K_1.$$

Obgleich ich in dieser Ableitung eine spezifische Anziehung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz annehme, möchte ich dadurch die Meinung nicht aussprechen, dass eine solche existiert. Bekanntlich ist Nernst[1]) neulich zu dem wichtigen Resultat gelangt, dass viele der Hauptvorgänge bei Lösungen sich vollständig ohne die Annahme einer spezifischen Anziehung erklären lassen. Offenbar gelangen wir auch noch einfacher zu der linearen Formel, wenn wir diese Anziehung ausser Acht lassen. Ich habe dieselbe nur deshalb in Betracht gezogen, um zu zeigen, dass, wenn man ihre Existenz annehmen will, doch dasselbe Resultat herauskommt. Die wesentlichen Faktoren in der vorhergehenden Betrachtung sind also die Volumina der Molekeln der gelösten Substanz und des Lösungsmittels. Die Annahme des Einflusses dieser beiden ist nicht theoretisch notwendig, sondern es soll nur da-

[1]) Diese Zeitschr. 4, 374.

durch die Thatsache, dass die Konstante d in der Formel $p(v-d)=K$ bald positiv, bald negativ ist, erklärt werden.

Jetzt müssen wir zuerst ermitteln, ob diese einfache Formel genügt, die thatsächlich vorkommenden Abweichungen darzustellen, und dann wollen wir zu bestimmen versuchen, ob die berechneten Werte von d wirklich die Bedeutung der Konstante in der eben entwickelten Gleichung haben. Beckmanns[1]) ausgedehnte Reihen von Gefrierpunktsbestimmungen bieten uns das nötige Versuchsmaterial dar, und fast sämtliche der unten gegebenen Zahlen wurden daraus berechnet. Die Oxime und Alkohole in Benzollösung, welche scheinbare Ausnahmen bilden, sind allein von der Tafel fortgelassen, und diese sollen später besprochen werden.

Die Methode der Bestimmung ist folgende. Man berechnet den Wert von d aus der Gleichung $p(v-d)=p_1(v_1-d)$ oder $d=\frac{p_1v_1-pv}{p_1-p}$,[2]) um Versuchsfehler zu eliminieren, zwischen jedem successiven Paar der Bestimmungen und nimmt von diesen den Mittelwert. Dann wird unter Anwendung des so erhaltenen Mittelwerts von d für jede einzelne Bestimmung der Wert von $p(v-d)$ berechnet. Wenn die obigen theoretischen Betrachtungen richtig sind, werden diese $p(v-d)$-Werte bei allen Konzentrationen konstant sein. Um anschaulicher zu machen, wie nahe dieses der Fall ist, habe ich das Mittel dieser Werte berechnet und das Verhältnis von jedem einzelnen zu diesem in einer nebenstehenden Kolumne gegeben. Da die Versuchsfehler in Bestimmungen, wo die Erniedrigung weniger als 1° beträgt, im allgemeinen sehr gross sind, so sind diese Bestimmungen in der Berechnung der Mittelwerte von d und $p(v-d)$ ausser Acht gelassen worden. Aber auch in diesen Fällen habe ich $p(v-d)$ mit Hilfe des von den anderen Bestimmungen abgeleiteten Mittelwertes von d berechnet. Diese Werte sind grösserer Anschaulichkeit wegen in Kursivschrift gedruckt.

In den folgenden Tabellen findet sich als Überschrift der Name der Substanz, ihre Formel, ihr Molekulargewicht (in Klammern) und der berechnete Mittelwert von d.

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 715.

[2]) Unter dem Volum müssen wir natürlich mit Arrhenius (diese Zeitschr. **2**, 493) das Volum der Lösung, und nicht, wie in Molekulargewichtsbestimmungen üblich ist, das Volum oder Gewicht des Lösungsmittels verstehen. Beckmann hat nur teilweise seine Resultate nach Arrhenius umgerechnet, deshalb war es in den meisten Fällen nötig, das wirkliche Volum der Lösung mittelst des spezifischen Gewichts der gelösten Substanz und des Lösungsmittels zu bestimmen, unter der Annahme, dass keine Zusammenziehung beim Lösen stattfinde.

In der ersten Kolumne ist p die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, die dem osmotischen Drucke nahezu proportional ist,[1])
in der zweiten v das Volum der Lösung, worin ein g-Molekulargewicht gelöst ist,
in der dritten pv das Produkt von den beiden,
in der vierten sind die Werte von $p(v-d)$
und in der letzten ist das Verhältnis dieser Werte zu dem Mittel.

I. In Benzollösung.

p	v	pv	$p(v-d)$	Verhältnis
1. Aceton $(CH_3)_2CO$ (58) $d = -0{\cdot}064$.				
0·405	*14·01*	*5·674*	*5·700*	*1·004*
1·220	4·594	5·606	5·684	1·001
3·615	1·507	5·448	5·679	1·000
5·365	0·9921	5·322	5·666	0·998
8·470	0·6088	5·157	5·686	1·001
		Mittelwert:	5·679	
2. Benzaldehyd C_6H_5CHO (106) $d = -0{\cdot}027$.				
1·000	5·846	5·846	5·873	1·000
3·130	1·850	5·789	5·873	1·000
5·245	1·093	5·732	5·873	1·000
7·595	*0·7838*	*5·953*	*6·158*[2])	1·049
		Mittelwert:	5·873	
3. Acetophenon $C_6H_5COCH_3$ (120) $d = +0{\cdot}0122$.				
0·405	*14·51*	*5·878*	*5·873*	*1·013*
1·650	3·526	5·817	5·797	1·000
3·235	1·804	5·835	5·795	1·000
5·425	1·079	5·857	5·791	0·999
8·370	0·7051	5·902	5·800	1·001
		Mittelwert:	5·796	
4. Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ (182) $d = +0{\cdot}069$.				
0·960	6·120	5·876	5·809	1·002
2·480	2·408	5·971	5·800	1·001
4·440	1·371	6·087	5·781	0·997
6·140	1·010	6·197	5·773	0·996
8·420	0·7604	6·401	5·820	1·004
		Mittelwert:	5·797	
5. Rechtskampfer $C_{10}H_{16}O$ (152) $d = +0{\cdot}1154$				
0·630	*9·518*	*5·996*	*5·924*	*1·016*
0·945	*6·343*	*5·994*	*5·885*	*1·009*
1·320	4·531	5·981	5·829	1·000
1·970	3·083	6·074	5·847	1·003
2·740	2·245	6·152	5·836	1·001
3·980	1·580	6·290	5·831	1·000
4·635	1·375	6·374	5·839	1·001
5·300	1·213	6·428	5·816	0·997
6·185	1·057	6·539	5·825	0·999
7·430	0·9005	6·689	5·832	1·000
8·475	0·8030	6·806	5·828	0·999
		Mittelwert:	5·831	
6. Chloral CCl_3CHO (147·5)[3]) $d = +0{\cdot}0276$.				
0·720	*7·706*	*5·547*	*5·527*	*0·994*
1·940	2·891	5·610	5·556	0·999
3·895	1·457	5·675	5·568	1·002
5·005	1·135	5·680	5·542	0·997
6·170	0·9295	5·735	5·565	1·001
7·340	0·7853	5·765	5·562	1·001
		Mittelwert:	5·559	

[1]) Die Proportionalität zwischen osmotischem Drucke und Gefrierpunktserniedrigung ist, wie Beckmann gezeigt hat, nicht ganz streng; denn die molekulare Erniedrigung ändert sich mit der Temperatur. „Diese Beeinflussung wird aber auf eine geringe gleichmässige Erhöhung der Werte [des Molekulargewichts] beschränkt sein."

[2]) Dieser einzige anormale Wert kann nur von einer falschen Bestimmung herrühren. Ich habe ihn deshalb in der Berechnung der Mittelwerte von d und $p(v-d)$ ausser Acht gelassen. Ich möchte aber bei dieser Gelegenheit auf die durchgehende Zuverlässigkeit der Beckmannschen Zahlen hinweisen. Die Konstanz der $p(v-d)$-Werte erweist eine Genauigkeit der Versuche, welche kaum zu erwarten war.

[3]) Die noch nicht veröffentlichten Werte der Gefrierpunktserniedrigung bei Chloral wurden mir freundlichst von dem Verfasser mitgeteilt.

p	v	pv	$p(v-d)$	Verhältnis
7. Acetal $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ (118) $d = +\ 0807$.				
0·800	*7·415*	*5·931*	*5·866*	*0·992*
1·925	3·155	6·073	5·918	1·000
3·630	1·714	6·222	5·929	1·002
5·805	1·096	6·365	5·897	0·997
8·655	0·7647	6·619	5·921	1·001
		Mittelwert:	5·916	
8. Essigsäure $(CH_3COOH)_2$ (120) [1] $d = -\ 0792$.				
0·510	*11·50*	*5·864*	*5·904*	*1·016*
0·970	*5·992*	*5·813*	*5·890*	*1·014*
1·790	3·164	5·665	5·807	1·000
3·105	1·794	5·571	5·817	1·001
5·290	1·019	5·392	5·811	1·000
7·300	0·7155	5·223	5·801	0·999
		Mittelwert:	5·809	
9. Phenetol $C_6H_5OC_2H_5$ (122) $d = +\ 0708$.				
0·265	*21·42*	*5·675*	*5·656*	*0·978*
1·065	5·483	5·839	5·764	0·998
2·950	2·037	6·009	5·800	1·004
4·345	1·403	6·095	5·787	1·002
6·465	0·9626	6·223	5·765	0·998
8·885	0·7198	6·395	5·766	0·998
		Mittelwert:	5·776	
10. Äthylbenzoat $C_6H_5CO_2C_2H_5$ (150) $d = +\ 0866$.				
1·160	5·145	5·969	5·868	0·997
3·190	1·940	6·190	5·914	1·004
5·020	1·261	6·330	5·895	1·001
6·950	0·9315	6·474	5·874	0·997
		Mittelwert:	5·888	
11. Benzoësäure-Anhydrid $(C_6H_5CO)_2O$ (226) $d = -\ 0872$.				
1·025	5·558	5·697	5·786	1·007
2·430	2·262	5·498	5·710	0·994
3·300	1·644	5·426	5·714	0·994
4·540	1·185	5·380	5·776	1·005
		Mittelwert:	5·746	
12. Benzaldoxim-Äthyläther [2] $C_6H_5CHNOC_2H_5$ (149) $d = -\ 0095$.				
0·445	*14·19*	*5·887*	*5·891*	*1·057*
0·910	*6·291*	*5·724*	*5·733*	*1·029*
1·830	3·044	5·570	5·587	1·003
2·725	2·031	5·534	5·560	0·998
3·770	1·458	5·496	5·532	0·992
5·125	1·073	5·496	5·545	0·995
7·010	0·7947	5·570	5·636	1·011
		Mittelwert:	5·572	
13. Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ (123) $d = -\ 050$.				
0·370	*15·73*	*5·820*	*5·838*	*1·016*
1·445	3·938	5·692	5·764	1·003
2·550	2·193	5·591	5·718	0·995
3·945	1·392	5·491	5·688	0·990
6·225	0·872	5·428	5·739	0·999
8·015	0·6752	5·412	5·813	1·012
		Mittelwert:	5·744	
14. Naphtalin $C_{10}H_8$ (128) $d = +\ 0476$.				
0·440	*13·61*	*5·988*	*5·970*	*1·010*
1·050	5·665	5·948	5·898	0·998
1·580	3·787	5·984	5·909	1·000
2·030	2·964	6·017	5·920	1·002
2·600	2·328	6·053	5·929	1·003
3·180	1·908	6·067	5·916	1·001
4·115	1·488	6·124	5·928	1·003
4·900	1·254	6·145	5·912	1·000
5·495	1·127	6·191	5·929	1·003
6·275	0·9883	6·201	5·902	0·998
7·580	0·8219	6·230	5·869	0·993
		Mittelwert:	5·911	

[1]) Essigsäure ist in Benzollösung bimolekular. Hentschel (diese Zeitschr. **2**, 308) hat auch ihr Verhalten untersucht. Seine Resultate führen zu einem fast identischen Werte von d.

[2]) Benzaldoxim-Äthyläther ist sowohl in Benzol als in Eisessiglösung etwas anormal. Statt der gewöhnlichen von Versuchsfehlern herrührenden unregelmässigen Abweichungen, nehmen die Werte von d bei zunehmender Konzentration stetig zu. Benzoësäure-Anhydrid in Benzollösung, sowie Kampferoxim und Benzoësäure in Eisessig zeigen ein ähnliches Verhalten.

II, In Eisessiglösung.

1. Aceton $(CH_3)_2CO$ (58) $d = +0375$.

p	v	pv	$p(v-d)$	Verhältnis
0·340	*11·05*	*3·757*	*3·744*	*1·017*
1·175	3·177	3·735	3·691	1·003
2·835	1·324	3·754	3·648	0·991
5·785	0·6707	3·881	3·664	0·996
7·775	0·5133	3·991	3·699	1·005
9·740	0·4179	4·070	3·705	1·007
		Mittelwert:	3·681	

2. Benzaldehyd C_6H_5CHO (106) $d = \cdot000$.

0·537	*6·844*	*3·676*	*3·676*	*1·021*
1·345	2·683	3·608	3·608	1·002
2·640	1·367	3·608	3·608	1·002
4·835	0·7396	3·575	3·575	0·994
7·430	0·4856	3·608	3·608	1·002
		Mittelwert:	3·600	

3. Acetophenon $C_6H_5COCH_3$ (120) $d = +0117$.

0·565	*6·302*	*3·559*	*3·552*	*0·994*
1·380	2·602	3·591	3·575	1·001
2·445	1·470	3·594	3·565	0·998
3·595	1·005	3·613	3·571	1·000
4·605	0·7798	3·591	3·537	0·990
6·170	0·5936	3·663	3·591	1·005
7·035	0·5225	3·676	3·594	1·006
		Mittelwert:	3·572	

4. Benzophenon $(CH_6)_5CO$ (182) $d = -0741$.

0·660	*5·477*	*3·615*	*3·664*	*1·026*
1·580	2·185	3·453	3·570	1·000
2·310	1·453	3·357	3·538	0·992
3·220	1·019	3·281	3·520	0·986
4·620	0·7063	3·263	3·605	1·010
5·96	0·5320	3·171	3·613	1·012
		Mittelwert:	3·569	

5. Kampher $C_{10}H_{16}O$ (152) $d = +0827$.

0·630	*5·911*	*3·724*	*3·672*	*1·015*
1·825	2·067	3·773	3·622	1·002
2·770	1·386	3·840	3·611	0·999
3·950	0·9980	3·942	3·615	1·000
5·36	0·7560	4·052	3·609	0·996
6·44	0·6450	4·155	3·622	1·002
		Mittelwert:	3·616	

6. Acetoxim $(CH_3)_2CNOH$ (73) $d = +0644$.

1·190	3·129	3·723	3·646	1·001
2·930	1·297	3·801	3·612	0·992
5·010	0·7901	3·959	3·636	0·999
6·260	0·6483	4·059	3·656	1·004
7·485	0·5506	4·122	3·640	1·000
10·21	0·4225	4·313	3·655	1·004
		Mittelwert:	3·641	

7. Benzaldoxim C_6H_5CHNOH (121) $d = +0544$.

0·850	*4·674*	*3·973*	*3·927*	*1·025*
2·020	1·949	3·939	3·829	1·000
3·905	1·036	4·044	3·832	1·001
6·040	0·6884	4·158	3·829	1·000
8·215	0·5205	4·276	3·829	1·000
		Mittelwert:	3·830	

8. Acetophenonoxim $C_6H_5CCH_3NOH$ (135) $d = +0239$.

0·435	*8·722*	*3·794*	*3·784*	*1·038*
1·420	2·593	3·683	3·649	1·001
2·890	1·283	3·710	3·641	0·998
4·760	0·7911	3·765	3·651	1·001
		Mittelwert:	3·647	

9. Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2CNOH$ (197) $d = -024$.

0·340	*11·49*	*3·906*	*3·914*	*1·043*
0·670	*5·646*	*3·784*	*3·800*	*1·013*
1·020	3·655	3·728	3·752	1·000
1·505	2·471	3·718	3·754	1·001
2·365	1·562	3·694	3·751	1·000
		Mittelwert:	3·752	

10. Rechtskampfer-Oxim $C_{10}H_{16}NOH$ (167) $d = +0707$.

0·725	*5·211*	*3·778*	*3·727*	*1·025*
1·680	2·246	3·773	3·654	1·005
2·690	1·419	3·817	3·627	0·997
3·895	0·9977	3·886	3·611	0·993
4·950	0·8041	3·981	3·631	0·999
6·090	0·6710	4·086	3·656	1·005
		Mittelwert:	3·636	

11. Äthylalkohol C_2H_5OH (46) $d = +0098$.

0·835	*4·088*	*3·414*	*3·406*	*1·010*
2·110	1·612	3·400	3·379	1·002
4·490	0·7603	3·414	3·370	0·999
6·770	0·5063	3·428	3·362	0·997
9·550	0·3640	3·476	3·382	1·003
		Mittelwert:	3·373	

12. Borneol $C_{10}H_{18}O$ (154) $d = -010$.

0·795	*4·607*	*3·663*	*3·671*	*1·030*
1·860	1·908	3·549	3·568	1·001
2·975	1·185	3·527	3·557	0·998
4·235	0·8330	3·527	3·569	1·001
		Mittelwert:	3·565	

p	v	pv	$p(v-d)$	Verhältnis
13. Benzhydrol $C_6H_5)_2CHOH$ (184) $d = -0497$.				
0·733	*4·800*	*3·519*	*3·556*	*1·013*
1·120	3·078	3·447	3·503	0·998
1·810	1·895	3·430	3·520	1·003
2·493	1·355	3·379	3·503	0·998
		Mittelwert:	3·509	
14. Phenol C_6H_5OH (94) $d = +0342$.				
0·385	*9·103*	*3·505*	*3·492*	*0·996*
1·142	3·110	3·551	3·512	1·001
2·945	1·218	3·588	3·487	0·994
5·575	0·6661	3·714	3·523	1·005
		Mittelwert:	3·507	
15. Benzoësäure C_6H_5COOH (122) $d = +0154$.				
0·270	*13·74*	*3·710*	*3·706*	*1·038*
1·215	2·982	3·621	3·602	1·009
2·650	1·356	3·592	3·551	0·995
4·770	0·7593	3·621	3·548	0·995
5·340	0·6837	3·651	3·569	1·000
		Mittelwert:	3·568	
16. Phenetol $C_6H_5OC_2H_5$ (122) $d = -0560$.				
0·324	*11·27*	*3·651*	*3·669*	*1·013*
1·602	2·208	3·537	3·627	1·002
2·522	1·381	3·482	3·623	1·001
4·162	0·8117	3·378	3·611	0·997
5·252	0·6337	3·329	3·623	1·001
		Mittelwert:	3·621	
17. Äthylbenzoat $C_6H_5CO_2C_2H_5$ (150) $d = -0078$.				
1·360	2·693	3·662	3·672	1·002
3·125	1·156	3·614	3·638	0·993
5·180	0·7023	3·638	3·678	1·004
		Mittelwert:	3·663	

p	v	pv	$p(v-d)$	Verhältnis
18. Benzoësäure-Anhydrid $(C_6H_5CO)_2O$ (226) $d = -1435$.				
0·670	*5·690*	*3·813*	*3·909*	*1·031*
1·630	2·188	3·567	3·801	1·002
2·755	1·224	3·372	3·767	0·994
4·070	0·7919	3·223	3·807	1·004
		Mittelwert:	3·792	
19. Benzaldoxim-Äthyläther $C_6H_5CHNOC_2H_5$ (149) $d = +0016$.				
1·085	3·774	4·096	4·094	1·005
2·320	1·752	4·065	4·061	0·997
4·135	0·9831	4·065	4·058	0·996
5·170	0·7921	4·096	4·088	1·003
		Mittelwert:	4·075	
20. Benzol C_6H_6 (78) $d = -0497$.				
0·475	*7·507*	*3·567*	*3·591*	*0·997*
1·495	2·358	3·526	3·600	1·000
3·295	1·043	3·437	3·601	1·000
5·680	0·5841	3·317	3·599	1·000
		Mittelwert:	3·600	
20a. Benzol C_6H_6[1]) (78) $d = -0315$.				
0·72	*4·835*	*3·480*	*3·503*	*1·016*
1·09	3·127	3·409	3·443	0·999
2·14	1·587	3·397	3·464	1·005
3·77	0·8789	3·313	3·432	0·996
		Mittelwert:	3·446	
21. Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ (123) $d = -0601$.				
1·100	3·225	3·548	3·614	1·002
3·070	1·105	3·391	3·575	0·991
4·635	0·7216	3·345	3·623	1·004
5·365	0·6136	3·293	3·616	1·002
		Mittelwert:	3·607	

III. In wässeriger Lösung.

p	v	pv	$p(v-d)$	Verhältnis
1. Aceton $(CH_3)_2CO$ (58) $d = +0640$.				
0·770	*2·472*	*1·903*	*1·854*	*1·021*
1·930	1·003	1·936	1·812	0·998
3·820	0·5409	2·065	1·820	1·003
5·660	0·3843	2·175	1·813	0·999
		Mittelwert:	1·815	
2. Acetoxim $(CH_3)_2CNOH$ (73) $d = -0064$.				
0·580	*3·166*	*1·836*	*1·840*	*0·989*
1·080	1·716	1·853	1·860	1·000
1·685	1·096	1·847	1·858	0·999
2·195	0·8407	1·845	1·859	1·000
2·885	0·6392	1·844	1·863	1·002
3·470	0·5296	1·838	1·860	1·000
		Mittelwert:	1·860	

[1]) Aus Hentschels Versuchen berechnet (diese Zeitschr. **2**, 308).

p	v	pv	$p(v-d)$	Verhältnis
3. Chloralhydrat $CCl_3CH(OH)_2$[1] (165·5) $d = +\cdot090$.				
0·335	*5·926*	*1·985*	*1·955*	*1·007*
0·575	*3·480*	*2·001*	*1·949*	*1·004*
0·775	*2·596*	*2·012*	*1·942*	*1·001*
1·365	1·506	2·055	1·932	0·995
1·915	1·097	2·101	1·929	0·994
3·145	0·7047	2·216	1·933	0·996
4·165	0·5585	2·326	1·951	1·005
5·35	0·4564	2·442	1·960	1·010
6·12	0·4074	2·494	1·943	1·001
		Mittelwert:	1·941	
4. Acetal $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ (118) $d = +\cdot158$.				
0·500	*3·862*	*1·931*	*1·852*	*1·014*
0·820	*2·403*	*1·970*	*1·840*	*1·008*
1·340	1·518	2·033	1·821	0·997
1·850	1·148	2·123	1·831	1·003
2·100	1·028	2·158	1·826	1·000
		Mittelwert:	1·826	
5. Glycerin $C_3H_5(OH)_3$[2] (92) $d = +\cdot0786$.				
0·287	*6·848*	*1·965*	*1·942*	*0·996*
0·492	*3·938*	*1·937*	*1·898*	*0·974*
1·061	1·915	2·032	1·949	1·000
1·725	1·211	2·087	1·951	1·001
2·612	1·8245	2·153	1·948	0·999
		Mittelwert:	1·949	
6. Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ (342) $d = +\cdot276$.[2]				
0·337	*6·075*	*2·047*	*1·954*	*0·997*
0·670	*3·166*	*2·121*	*1·936*	*0·988*
1·113	2·026	2·254	1·947	0·993
2·057	1·237	2·545	1·977	1·009
2·74	0·9895	2·711	1·955	0·997
		Mittelwert:	1·960	

Eine Betrachtung der obigen Resultate zeigt, dass die Abweichungen der $p(v-d)$-Werte, jedenfalls mit sehr wenigen Ausnahmen, innerhalb des möglichen Versuchsfehlers liegen. Die Abweichungen in den Bestimmungen, wo die Erniedrigung weniger als 1^0 war, scheinen besonders gross, man darf aber nicht vergessen, dass bei diesen der Versuchsfehler auch sehr gross sein kann. In der That, in bloss vier von den 41 Fällen erreichen die Abweichungen eine Grösse, welche einem Fehler von 0·02 Grad entspricht und dann nur um einen kleinen Betrag. Die Formel $p(v-d) = K$ giebt deshalb eine Darstellung der Abweichungen von dem Boyleschen Gesetze in Lösungen, wenigstens bei den erwähnten Körpern und bis zu einer gewissen, übrigens sehr beträchtlichen Konzentration.

Jetzt ist es natürlich, zu fragen, ob es möglich sei, zu zeigen, dass die berechneten Werte von d wirklich die Bedeutung haben, welche der Konstante d in der theoretisch abgeleiteten Formel zukommen sollte. Die Natur dieser Konstanten ist allerdings so verwickelt und die Werte der Faktoren, aus welchen sie besteht, sind so unvollkommen bekannt, dass wir auf einen genauen quantitativen Beweis nicht hoffen dürfen; doch liefern die Folgerungen, die möglich sind, ein nicht unwichtiges Zeugnis der Richtigkeit der obigen theoretischen Betrachtungen, wie wir jetzt sehen wollen.

[1]) Diese lange Versuchsreihe zeigt, bis zu einer wie grossen Konzentration die Werte von $p(v-d)$ konstant bleiben können. In dem letzten Falle bildet die gelöste Substanz mehr als ein Drittel der ganzen Lösung.

[2]) Aus Versuchen von Arrhenius berechnet (diese Zeitschr. 2, 495).

Aus der Gleichung $d = \frac{1-a_1}{1-c}(b - Bc)$ folgt, da der Faktor $\frac{1-a_1}{1-c}$ immer positiv ist, dass d positiv oder negativ sein wird, je nachdem b grösser oder kleiner als Bc ist, mit anderen Worten, je nachdem das Volum der gelösten Substanzmolekeln grösser oder kleiner als das der Molekeln in einem gleichen Volum des Lösungsmittels ist. Dieser Schluss in dieser Form aber lässt sich nicht bewahrheiten. Verfolgen wir deshalb unsere Betrachtung etwas weiter. Das gesamte Volum der Molekeln in den beiden Fällen (b resp. Bc) ist gleich dem Produkt des Volums einer einzelnen Molekel mit der Anzahl der Molekeln, ferner ist die Anzahl der Molekeln in einem bestimmten Volum dem spezifischen Gewichte direkt und dem Molekulargewicht umgekekrt proportional. Wenn wir daher mit b_0 und b_1 die Volumina einer einzigen Molekel von Lösungsmittel resp. gelöster Substanz, und mit A_0 und A_1 die bekannten Werte des Quotients von dem spezifischen durch das Molekular-Gewicht in beiden Fällen darstellen, und alle unbekannten Faktoren unter X vereinigen, so wird die obige Formel

$$d = \frac{1-a_1}{1-c}(b - Bc) \text{ oder } \frac{d}{B} = \frac{1-a_1}{1-c}\left(\frac{b}{B} - c\right)$$

gleich:

$$\frac{d_1}{B_1} X = A_1 b_1 - A_0 b_0 \qquad (1)$$

oder für eine zweite gelöste Substanz:

$$\frac{d_2}{B_2} X = A_2 b_2 - A_0 b_0 \text{ [1]}$$

und durch Vereinigung der beiden Gleichungen:

$$\left(\frac{d_1}{B_1} - \frac{d_2}{B_2}\right) X = A_1 b_1 - A_2 b_2. \qquad (2)$$

Nun können wir aus den Gleichungen (1) und (2) in gewissen Fällen die relative Grösse der verschiedenen Molekeln bestimmen. Denn je nachdem das erste Glied, worin X notwendig positiv, positiv oder negativ ist, wird $A_1 b_1$ grösser oder kleiner als $A_0 b_0$ (resp. $A_2 b_2$); und wenn $A_1 - A_0$ (resp. $A_1 - A_2$) nur ein von dem des ersten Gliedes der Gleichung verschiedenes Zeichen hat, so folgt unmittelbar die relative

[1] Der Wert von X ist nicht streng konstant, denn a_1, die Anziehung zwischen den Substanz- und Lösungsmittel-Molekeln, ist wahrscheinlich etwas verschieden bei verschiedenen Körpern, dieses würde aber nie einen bedeutenden Einfluss auf das Endresultat ausüben.

Grösse von b_1 und b_0 (resp. b_2). Dagegen ist keine Folgerung möglich, wenn $A_1 - A_0$ dasselbe Zeichen hat wie das erste Glied der Gleichung.[1])

Die Verhältnisse sind für die Berechnung besonders bei den Substanzen in Benzollösung günstig, denn bei diesem sind die Fälle, wo kein Schluss möglich ist, sehr wenig zahlreich. In der folgenden Tabelle[2]) befinden sich die relativen Grössen der verschiedenen Molekeln, wie sie sich aus den berechneten Werten von d nach dem eben besprochenen Prinzip ableiten lassen. In der ersten und zweiten Kolumne stehen der Name und ein kurzes Symbol der Substanz, in der dritten der Faktor A, der Quotient des spezifischen durch das Molekular-Gewicht, in der vierten die Werte $\frac{d}{B}$ (gleich Ad), in der fünften die Symbole der Molekeln, welche kleiner, und in der sechsten die derjenigen, welche grösser sind als die Molekeln der Substanz, deren Name sich in derselben Linie befindet.

Name	Sym.	$A \times 100$	$\frac{d}{B}$	Grösser als	Kleiner als
Benzol	b_0	1·13		b_6	$b_1 b_2 b_3 b_4 b_5 b_9 b_{10}$
Acetophenon	b_1	·86	+ ·105	$b_0 b_6 b_7 b_8$	$b_2 b_3 b_4 b_5 b_9 b_{10}$
Acetal	b_2	·70	+ ·565	$b_0 b_1 b_5 b_6 b_7 b_8 b_{10}$	$b_3 b_4$
Kampfer	b_3	·65	+ ·750	$b_0 b_1 b_2 b_4 b_5 b_6 b_7 b_8 b_9 b_{10}$	
Äthylbenzoat	b_4	·70	+ ·606	$b_0 b_1 b_2 b_5 b_6 b_7 b_8 b_{10}$	b_3
Naphtalin	b_5	·90	+ ·428	$b_0 b_1 b_6 b_7 b_8$	$b_2 b_3 b_4 b_9 b_{10}$
Aceton	b_6	1·40	— ·896		$b_0 b_1 b_2 b_3 b_4 b_5 b_7 b_8 b_9 b_{10}$
Benzaldehyd	b_7	·99	— ·267	$b_6 b_8$	$b_1 b_2 b_3 b_4 b_5 b_9 b_{10}$
Nitrobenzol	b_8	·98	— ·490	b_6	$b_1 b_2 b_3 b_4 b_5 b_7 b_9 b_{10}$
Benzophenon	b_9	·60	+ ·414	$b_0 b_1 b_5 b_6 b_7 b_8$	b_3
Phenetol	b_{10}	·80	+ ·566	$b_0 b_1 b_5 b_6 b_7 b_8$	$b_2 b_3 b_4$

Wenn wir diese Tabelle betrachten, sehen wir in allen Fällen, wo die Konstitution einen Schluss über die relative Grösse der verschiedenen Molekeln gestattet, dass dieser Schluss mit dem aus den Werten von d abgeleiteten übereinstimmt. Zum Beispiel, wir fanden oben die Benzolmolekel grösser als die des Acetons und kleiner als die des Ace-

[1]) Z. B. die vollständige Gleichung für Naphtalin in Benzollösung ist $90\,b_1 - 113\,b_0 = + 428\,X$, woraus offenbar folgt, dass das Volum der Naphtalinmolekel b_1 grösser als das der Benzolmolekel b_0 ist. Dagegen ist die Gleichung für Benzaldehyd in Benzol: $99\,b_1 - 113\,b_0 = - 267\,X$, welche keinen Schluss gestattet, da der negative Wert des zweiten Gliedes bloss von dem kleineren Koeffizient von b_1 herrühren könnte.

[2]) Benzaldoxim-Äthyläther und Benzoësäure-Anhydrid sind wegen der erwähnten Veränderlichkeit der d-Werte bei verschiedenen Konzentrationen, sowie Chloral und Essigsäure (bimolekular) wegen der von der so verschiedenen Struktur herrührenden Unmöglichkeit eines Vergleichs mit den anderen Substanzen fortgelassen. Sonst ist die Tabelle vollständig.

tals und der sämtlichen Benzolderivate, was in der That so sein muss. Ebenfalls fanden wir die Acetophenonmolekel grösser als die des Benzaldehyds und Nitrobenzols, und kleiner als die des Kampfers, Äthylbenzoats, Naphtalins, Benzophenons und Phenetols, Resultate, wieder unzweifelhaft im Einklange mit den Thatsachen. Und gehen wir in gleicher Weise die ganze Tabelle durch, so finden wir immer dieselbe Übereinstimmung, ohne auf eine einzige Ausnahme zu stossen. Ferner möchte ich auf die Vollständigkeit der obigen Resultate aufmerksam machen, sonst könnte man einwenden, dass die Ausnahmen sich alle vielleicht unter denjenigen Fällen befinden, bei denen kein Schluss gezogen werden konnte. Dieser Einwand ist aber von wenig Bedeutung, denn es war unmöglich, einen Schluss zu ziehen, nur in vier unter den 55 Fällen. Die Resultate bei Substanzen in Essiglösung dagegen sind viel weniger vollständig, deshalb habe ich sie nicht wiedergegeben. So weit sie führen, sind sie aber in völliger Übereinstimmung mit den Thatsachen, ebenso wie bei den Substanzen in Benzollösung. Die obigen Resultate scheinen mir daher die wesentliche Richtigkeit der vorläufigen Ableitung der linearen Gleichung $p(v-d)=K$ zu beweisen, und a posteriori ein Zeugnis der Bedeutung der Konstanten d in dieser Formel zu liefern.

Ein paar Worte müssen noch über die oben erwähnten wenigstens scheinbaren Ausnahmen, wobei die Abweichungen sich durch die lineare Formel nicht erklären lassen, hinzugefügt werden. Diese kommen, so weit Beckmanns Versuche sich erstrecken, ausschliesslich bei Hydroxylderivaten, besonders bei Oximen und alkoholartigen Körpern, wie Äthylalkohol, Benzhydrol, Borneol, Phenol, vor. Dieses anormale Verhalten ist ohne Zweifel teilweise dadurch zu erklären, dass bei zunehmender Konzentration grössere Molekularkomplexe sich bilden. Besonders bei den Oximen hat Beckmann[1]) gezeigt, dass die Gestalt der Kurve, welche die Zunahme des Molekulargewichts mit zunehmender Konzentration darstellt, sehr grosse Ähnlichkeit mit einer Dissociationskurve besitzt und dieses scheine „auf die Zusammenlagerung einer beschränkten Anzahl Moleküle zu einer konstant zusammengesetzten Verbindung hinzudeuten“. Bei den alkoholischen Körpern dagegen scheint eine solche Erklärung, wenn nicht gerade ausgeschlossen, doch wenig wahrscheinlich. Das eigentümliche Verhalten dieser Körper wird sich vermutlich durch weitere Untersuchungen erklären lassen, zur Zeit muss es als eine „unerklärte Thatsache“ gelten.

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 721.

Seit das Obige geschrieben wurde, ist eine Abhandlung von Bredig[1]) in dieser Zeitschrift erschienen, worin der Verfasser, um die Abweichungen von den Gasgesetzen in Lösungen zu erklären, ausschliesslich aus theoretischen Gründen die folgende Formel vorschlägt: $\left(p + \frac{a}{v^2} - \frac{K}{vv_1}\right)(v - b) =$ eine Konstante (bei konstanter Temperatur); worin v das Volum der Lösung, v_1 das Volum, welches das Lösungsmittel selbst einnimmt, K die Anziehung zwischen den Molekeln der Substanz und des Lösungsmittels und die Konstanten a und b dasselbe wie in der van der Waalsschen Formel bedeuten.

A priori könnte man, mit Ausnahme der Vernachlässigung des sehr bedeutenden Volums der Molekeln des Lösungsmittels, gegen die Richtigkeit dieser Formel nichts einwenden. Die oben angeführten Versuchsresultate aber zeigen, dass das Glied $\frac{a}{v^2}$, welches die Anziehung zwischen den Substanzmolekeln darstellt, zu vernachlässigen ist; sonst hätten sich die Resultate nicht durch eine lineare Formel darstellen lassen. Ferner kann die Einführung der neuen Variabeln v_1 leicht zu Missverständnis führen, wenn ihre Beziehung zu v nicht beachtet wird. Der reciproke Wert dieser Variabeln $\frac{1}{v_1}$ stellt die Menge des Lösungsmittels in der Volumeinheit der Lösung dar und ist, wie wir oben gesehen haben, $\frac{v - B}{v}$ proportional, wo B das Volum eines g-Molekulargewichts der gelösten Substanz bedeutet, wenn keine Zusammenziehung stattfindet. Wir haben aber in der Ableitung der Formel $p(v - d) = K$ angenommen, dass wir $\frac{v - B}{v}$ $\left(\text{resp. } \frac{1}{v_1}\right)$ gleich der Einheit setzen konnten, und die Richtigkeit dieses Schrittes wurde in der That durch die experimentellen Resultate bewiesen; denn aus dem Ausdrucke $p - \frac{K}{v} + \frac{a + KB}{v^2}$, welcher unmittelbar aus Herrn Bredigs Ausdrucke durch den Ersatz von $\frac{1}{v_1}$ durch $\frac{v - B}{v}$ folgt, ist es einleuchtend, dass wenn $\frac{KB}{v^2}$ einen merklichen Wert hat, diese Grösse ebenso wie $\frac{a}{v^2}$ Abweichungen von der linearen Formel hervorbringen muss und es ist weiter bemerkenswert, dass die beiden Grössen $\frac{KB}{v^2}$ und $\frac{a}{v^2}$ nicht einander zu kompensieren streben,

[1]) Diese Zeitschr. 4, 444.

sondern dass ihre Wirkungen in derselben Richtung liegen. Da nun nur in sehr wenigen Fällen merkliche Abweichungen von der linearen Formel existieren, so sind die Grössen $\frac{KB}{v^2}$ und $\frac{a}{v^2}$ im allgemeinen wesentlich gleich Null zu setzen.

Diese Betrachtungen sind an und für sich nicht unwichtig, denn sie zeigen, dass die Abweichungen von den Gasgesetzen in Lösungen nicht so kompliziert sind, wie häufig angenommen wird, ich hebe sie aber besonders deshalb hervor, weil Herr Bredig in seiner Abhandlung, von einer Betrachtung der relativen Werte von $\frac{a}{v}$ und $\frac{K}{v_1}$ seiner Formel, nicht nur sämtliche Abweichungen von den Gasgesetzen, sondern auch chemische Vorgänge, wie Dissociation und Hydratbildung, zu erklären versucht hat. Da wir gesehen haben, dass die erste dieser Grössen $\left(\frac{a}{v}\right)$, wirklich gleich Null und die zweite, $\left(\frac{K}{v_1}\right)$, gleich einer Konstanten ist, so scheint eine solche Erklärung kaum wahrscheinlich, wenigstens in der sehr grossen Mehrzahl von Fällen.[1])

Ich möchte noch an dieser Stelle auf die eben erschienene Abhandlung von Eykman[2]) hinweisen, der eine ungeheure Anzahl von Gefrierpunktsbestimmungen mit den verschiedensten Lösungsmitteln ausgeführt hat. Fast sämtliche seiner Resultate bei verschiedenen Konzentrationen lassen sich durch eine lineare Formel darstellen (vgl. S. 508 seiner Abhandlung). Dieses grosse Versuchsmaterial ermöglicht eine viel weitgehendere Prüfung der Richtigkeit der oben ausgesprochenen Ansichten, insbesondere angesichts der Bedeutung der Konstanten d. Ich habe für ein paar Substanzen in Phenollösung aus seinen Zahlen die d-Werte berechnet und nach dem oben besprochenen Prinzip die relativen Volumina der Molekeln abgeleitet. In der folgenden Tabelle sind diese Substanzen nach der so bestimmten Grösse ihrer Molekeln angeordnet.

Phenol	$C_6H_5(OH)$
Kresol	$C_6H_4(OH)(CH_3)$
Phenetol	$C_6H_5(OC_2H_5)$

[1]) Herr Bredig bittet mich aber zu erwähnen, er halte es für wahrscheinlich, dass die Grössen seiner Formel, wenn sie auch in den meisten Fällen bis zu der untersuchten Konzentration verschwindend klein sind, doch bei grösserer Konzentration und besonders bei gewissen Substanzen wie den Hydroxylderivaten in Benzollösung zur Geltung kommen werden, und als Korrektionsglieder in die lineare Formel eingeführt werden müssen. Eine Diskussion dieser hypothetischen Frage liegt aber ausserhalb des Zweckes dieser Abhandlung.

[2]) Diese Zeitschr. 4, 497.

Anethol	$C_6H_4(C_3H_5)(OCH_3)$
Safrol	$C_6H_3(C_3H_5)\begin{pmatrix}-O\\-O\end{pmatrix}>CH_2$
Eugenol	$C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(OH)$
Menthol	$C_6H_9(C_3H_7)(CH_3)(OH)$
Äthyleugenol	$C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(OC_2H_5)$.

Man sieht sogleich, dass das Resultat in der allerschönsten Übereinstimmung mit den Folgerungen aus der Konstitution steht, denn jedesmal in dieser Reihe tritt eine grössere Atomgruppe an die Stelle einer kleineren ein. Diese Beispiele könnten mittelst der Eykmanschen Zahlen in ausgedehnter Weise vermehrt werden. Ich glaube aber, dass die erwähnten schon vollkommen genügen, um die Bedeutung der Konstanten d zu zeigen, und damit die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Erklärung der Abweichungen von den Gasgesetzen in Lösungen zu beweisen.

Schliesslich wünsche ich Herrn Professor Ostwald für seine freundliche Anregung und für wertvollen Rat meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium.

Über Lösungsenergie auf der Oberfläche von Flüssigkeiten.

Von

J. Bechhold.

Herr W. Spring führt in dieser Zeitschrift (**4**, 660) an, „dass man auch bei Auflösungen, die nicht von eigentlichen chemischen Wirkungen begleitet sind, eine Vermehrung der Lösungsenergie einer Flüssigkeit auf der freien Oberfläche beobachten kann". Er taucht nämlich Krystalle zum Teil in eine Flüssigkeit ein und findet, dass sie an der Oberfläche der Flüssigkeit durchgefressen werden.

Diese Erscheinung lässt sich folgendermassen auf einfachste Art erklären: Die Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche löst an dem Krystall; die spezifisch schwerere Lösung sinkt in dem Lösungsmittel an den Seiten des Krystalls hinab. Da diese Lösung schon mehr oder weniger gesättigt ist, so vermag sie nicht so viel zu lösen, wie die oben immer von neuem zutretende Flüssigkeit: der Körper wird an der Oberfläche durchgefressen. Der untere Teil des Krystalls ist beständig von einer konzentrierten Lösung umgeben, was man deutlich an der Schlierenbildung erkennen kann.

Dass die Erscheinung auch innerhalb der Flüssigkeit stattfindet, kann man durch folgenden Versuch darlegen.

Man schleife sich ein Prisma von einem Krystall und überziehe den oberen Teil mit Wachs. Hängt man ihn nun in eine Flüssigkeit, so dass das Ganze bedeckt ist, so wird man finden, dass der Krystall an der Stelle, wo der Wachsüberzug aufhört, durchgefressen wird, ebenso wie wenn hier die Oberfläche des Lösungsmittels gewesen wäre.

Frankfurt a./M.

Über den Einfluss der Temperaturänderung auf die elektrische Leitungsfähigkeit des flüssigen Stickstofftetroxyds.

Von

J. J. Boguski.

(Mit 3 Holzschnitten.)

Bei der Untersuchung der Leitungsfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten bei über ihren Siedepunkten liegenden Temperaturen beobachtete ich eine Erscheinung, die mir wichtig genug scheint, um sie mitzuteilen, obwohl die Arbeit noch nicht erschöpft und zum Abschluss gebracht ist.

Der Leitungswiderstand solcher Flüssigkeiten wie N_2O_4 kann nur in zugeschmolzenen Röhren, also bei konstanter Entfernung der Elektroden, bestimmt werden, und wenn die Untersuchung auch bei höheren Temperaturen fortgeführt werden soll, muss auch der Durchmesser der Röhren nicht zu gross sein. Die geringe Leitungsfähigkeit des Stickstofftetroxydes bewirkte, dass sämtliche von mir hergestellten Röhren (von 0·3 cm bis 1 cm innerem Durchmesser) so eminent grosse Widerstände hatten, dass die Messung desselben mit grossen Schwierigkeiten verbunden war und nur die Messung der Potentialdifferenz an beiden Elektroden gab mir Resultate, aus welchen ich die Schlüsse über die absolute Grösse des zu messenden Widerstandes ziehen konnte.

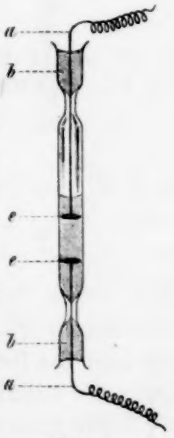


Fig. 1.

Wenn man aber dem trocknen Stickstofftetroxyd kleinste Mengen Wasser zusetzt, so erhöht sich das Leitungsvermögen bedeutend, so dass man die Induktionsströme einer Bobine sehr leicht mit dem Telephon nachweisen kann.

Die elektrolytischen Zellen stellte ich auf folgende Weise her: Ich schmolz flüssige N_2O_4 in Glasröhrchen von 0·57 cm äusserem und 0·34 cm innerem Durchmesser.[1]) Die Platindrähte von 0·02 cm Durchmesser (Fig.

[1]) In sehr vielen Versuchen brauchte ich grössere Röhren, bis 2 cm inneren Durchmessers.

1 und 2) schmolz ich in Glas selber ein und an deren Enden hatte ich kleine runde Platinbleche mit Gold angelötet; diese hatten eine zur Längsrichtung der Röhren senkrechte Lage. In verschiedenen Röhren waren dieselben verschieden weit voneinander entfernt. Der Durchmesser dieser Platinbleche war bei sämtlichen ungefähr gleich dem inneren Durchmesser der Röhren. Das Stickstofftetroxyd N_2O_4, durch trockene Destillation von Bleinitrat hergestellt, war in einigen Röhren trocken (gelblich) und in anderen in verschiedenem Grade feucht (schmutzig grüngelb bis smaragdgrün). Die Elektroden waren allerorts schwarz platiniert (Gore, Kohlrausch, Ostwald). Der Widerstand jeden Elektrodenpaares war speziell vor dem Einschmelzen bestimmt. Die Drähte gingen von den Elektroden durch zwei Glasbecher, die eine Verlängerung der Röhre bildeten. Diese Becher waren mit Paraffin gefüllt; somit waren die Elektroden genügend isoliert und das ganze Röhrchen konnte in einen Wassermantel getaucht werden, ohne dass zu befürchten war, dass bei grossen Potentialdifferenzen eine Entladung in das umgebende Wasser stattfinde. Das Wasserbad fertigte ich von sehr kleinen Dimensionen und erhielt die Temperatur auf konstanter Höhe durch einen kontinuierlichen Strom Wasser, das aus einem grossen Gefässe floss.

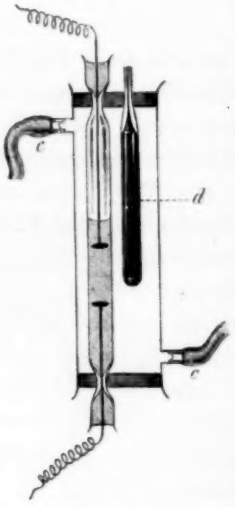


Fig. 2.

Mit so bereiteten und entsprechend ins Wasserbad gesetzten Röhren führte ich Untersuchungen auf verschiedene Weise aus und überzeugte mich, dass die bis $^1/_2$ Million grossen Widerstände der Flüssigkeit weder die Anwendung meines Elektrodynamometers in jeder möglichen Kombination, noch der Wheatstonschen Brücke mit einem Telephon behufs Messungen erlaubten. Dies schliesst also die Anwendung von Induktionsströmen des Induktoriums aus, die, wenn nicht vollständig, doch grösstenteils die Polarisation der Elektroden aufheben.

Die konstanten Ströme aber von einem Daniell besitzen nach Durchgang der zu untersuchenden Flüssigkeit genügende Intensität, um eine bedeutende Ablenkung in einem Spiegelgalvanometer (von Siemens und Halske, 14340 oder 28700 Windungen; Widerstand 838 oder 1676 oder 3352 S.-E.) zu geben.

Momentane, durch Induktion erregte Ströme bewirken gleichfalls in diesem Galvanometer leicht zu messende und unter gleichen Umstän-

den konstante Ausschläge, obwohl das Galvanometer einen Kupferkugeldämpfer besitzt.

Bei dieser Sachlage habe ich in den ersten Versuchen zur qualitativen Untersuchung eine zweifache Einrichtung getroffen:

I. Ich schloss in einen Kreis a) ein Normal-Daniell, b) die zu untersuchende Flüssigkeit im oben beschriebenen Wasserbade und c) das Spiegelgalvanometer und beobachtete die Ablenkungen bei verschiedenen Temperaturen.

II. Die Enden des dünnen Drahtes eines Induktionsapparates schloss ich in einen Kreis mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und dem erwähnten Galvanometer, die Enden des dicken Drahtes dagegen mit einem mit der Hand bewegten Quecksilberinterruptor und einem Daniellelement. Auf diese Weise leitete ich durch die Flüssigkeit momentane Ströme von verschiedener Richtung. Dies erlaubte, obwohl unvollkommen, die Folgen der Polarisation der Elektroden zu vermindern. Behufs dessen wurde der Stromunterbrecher so eingestellt, dass die Zahl der Ströme in verschiedenen Richtungen sich gleich blieb, wobei ich die momentanen Ströme einmal in gleichen, dann wieder in verschiedenen Zeitintervallen durchgehen liess, um den Einfluss der Polarisation beobachten zu können. Auf diese Weise aber konnte ich keine Differenzen in den Ausschlägen des Galvanometers beobachten.

Die auf diesen beiden Wegen erhaltenen Resultate geben ein Bild des qualitativen Sachverhaltes und lassen sich in Folgendem ausdrücken:

1. Der Widerstand des trocknen und feuchten N_2O_4 ist eminent gross und beträgt für eine Säule von 0·01 cm² Querschnitt und 100 cm Länge Millionen Ohm.

2. Die Grösse des Widerstandes des trocknen und feuchten N_2O_4 ändert sich mit der Temperatur in sehr weiten Grenzen. Mit zunehmender Temperatur wächst der Widerstand, und zwar bei niederen rapid, bei höheren allmählich. Am raschesten wächst der Widerstand zwischen 0° und + 18°. Bei Temperaturen über 60° bis 70° können diese Flüssigkeiten als vollkommene Isolatoren betrachtet werden.

3. Die meiste Aufmerksamkeit verdient aber die Erscheinung, dass, obwohl eine Temperaturerhöhung eine entsprechende Widerstandsvergrösserung zur Folge hat, dennoch im Momente der Temperaturerhöhung eine Verringerung des Widerstandes stattfindet, und zwar in sehr weiten Grenzen. Es scheint, dass diese Verringerung in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung steht. Je rapider die Temperatur erhöht wird, desto grösser ist die momentane (vorübergehende) Verringerung des Widerstandes. Nach Verlauf dieses Zeitintervalles, in

welchem die Temperatur des Stickstofftetroxyds erhöht ist, steigt die Widerstandsgrösse bis zur normalen, die der hergestellten Temperatur im statischen Zustande entspricht. Diese Erscheinung lässt sich beispielsweise aus der folgenden Beobachtungstabelle ersehen:

A. Röhrchen Nr. 1. Dimensionen wie oben. N_2O_4 smaragdgrün. Abstand der Elektroden 5·88 mm.

I.	II. Nr. der Beobachtung	III. Anfangs-Temperatur	IV. Anfangs-Ablenkung	V. End-Temperatur	VI. End-Ablenkung	VII. Maximale (vorübergehende) Ablenkung
Konstante Ströme	38	17·9°	34 mm	75°	0·1 mm	68 mm
	39	8·7°	150 „	35·6°	10·0 „	über 500 „
	40	15·4°	57 „	32·4°	9·0 „	— 315 „
	41	13·0°	203 „	26·6°	15·0 „	— 430 „
Momentane Induktionsströme	V.	10·6°	37 mm	72·0°	0·1 mm	— 140 mm
	VI.	15·6°	13 „	77·0°	0·1 „	— 120 „
	VII.	4·6°	44–42–43	57·0°	0·1 „	— 160 „
	VIII.	48·0°	0·1 mm	83·0°	0 „	— 0 „
	X.	16·6°	14 „	30·2°	6·0 „	— 120 „
	IX.	12·0°	10 „	30·4°	6·0 „	— 160 „
	II.	13·3°	65 „	50°	1·0 „	— 85 „

Eine aufmerksame Durchmusterung dieser Zahlen, insbesondere der in der IV., VI. und VII. Kolumne enthaltenen Zahlen, illustriert zur Genüge die Erscheinung. So bedeutende Änderungen in den Stromstärken lassen sich weder durch Änderungen im Polarisationszustande der Elektroden, noch durch möglicherweise entstehende thermoelektrische Ströme, die unmöglich bei so grossen Widerständen in gleicher Deutlichkeit zur Erscheinung gelangen konnten, erklären. Also bleibt als einzige Erklärung die Annahme einer Veränderung in der Flüssigkeit selbst.

Eine zweite Schlussfolgerung, die ins Auge fällt, ist die bedeutende Verschiedenheit der Galvanometerangaben bei einer und derselben Temperatur. Diesen Übelstand ruft grösstenteils die Schwierigkeit hervor, die Temperatur auf einer bestimmten Höhe zu erhalten. Eine blosse Annäherung resp. Entfernung der Lampe zu oder von der untersuchten Flüssigkeit, sogar die blosse Annäherung des Beobachters zur Flüssigkeit, der eine niedere Temperatur, als die der Umgebung gegeben wurde, ruft sehr bedeutende Änderungen der Ablenkungen hervor und zwar in der Richtung, die nur durch die Regel, dass die Temperaturerhöhung den Widerstand vermindert und dass bei höheren Temperaturen im statischen thermischen Zustande die Flüssigkeit einen grösseren Widerstand besitzt, gegeben ist.

Die Ausführung von Beobachtungen in dieser Richtung wird sehr schwierig beim Mangel von entsprechenden selbstregistrierenden Apparaten. Besonders bei der Anwendung von Induktionsströmen ist es notwendig, den Strom genau im Momente der Temperaturerhöhung zu öffnen resp. zu schliessen. Die Durchleitung des Stromes in einem unrichtigen Momente kann die Erscheinung vollständig verdunkeln.

Wenn wir also die Bestimmung des Widerstandes von N_2O_4 als Funktion der Temperatur darstellen wollen, so ist es notwendig, die Beobachtungen in sehr genauen Thermostaten oder bei fallenden Temperaturen auszuführen, weil nur dann die gefundene Funktion sich auf genau eingestellte Temperaturen bezieht. Die Kurven der Leitungsfähigkeit, die bei fallenden Temperaturen erhalten werden, sind regelmässig, stimmen befriedigend miteinander überein und nur bei niederen Temperaturen, bei welchen die Flüssigkeit kälter als die Umgebung ist, weshalb sie auch bei kleinen Temperaturerhöhungen bedeutende Änderungen in der Leitungsfähigkeit erleidet, haben die Resultate einen schwankenden Charakter. Die in Fig. 3 gezeichneten Kurven beziehen sich auf dieselben Röhrchen Nr. 1, und die kontinuierliche Kurve ist nach Versuchen mit konstanten, die punktierte nach Versuchen mit momentanen Induktionsströmen gezeichnet. Abscissen repräsentieren die Temperaturen und Ordinaten die Ablenkungen des Galvanometers, welche der Leitungsfähigkeit des N_2O_4 ungefähr proportional sind.

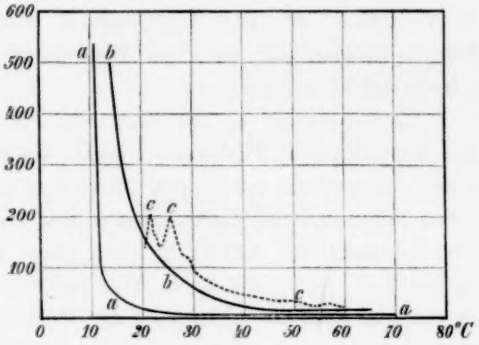


Fig. 3.

Es war wünschenswert, den relativen Leitungsfähigkeitskurven die Bedeutung von schliesslichen Zahlen zu geben und für diesen Zweck musste man wenigstens für einige Temperaturen den Widerstand in absolutem Mass bestimmen. Mittelst eines Quadrantelektrometers (Mascart-Carpentiers Form) bestimmte ich Potentialdifferenzen an den Enden der Elektroden, getaucht in die zu untersuchende Flüssigkeit, und an den Enden eines in einen Kreis mit den letzteren eingeschlossenen Hilfswiderstandes (12200 S.-E.). Auf diese Weise habe ich eine Anzahl von 37 Messungen ausgeführt, aus denen sich ergiebt, dass die Flüssigkeit in der Röhre Nr. 1

bei 2·4° einen Widerstand besitzt von 68176—80000 S.-E.
„ 18·7° bis 17·5° „ „ „ „ 213093 „
„ 39° bis 43° „ „ „ „ 530700 „

Durch die Angaben des Elektrometers kann man auch die Thatsache selbst bestätigen, dass der Widerstand im Momente der Temperaturerhöhung abnimmt. Diese Thatsache führt zu dem Schlusse, dass quantitative Untersuchungen dieser dynamischen Erscheinung so auszuführen sind, dass die zeitige Verminderung des Widerstandes als Funktion von der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung $\frac{dT}{dt}$ bestimmt wird; zu diesem Zwecke muss man notwendig einen selbstregistrierenden Apparat haben, der gleichzeitig Zeit, Temperatur und Stromstärke notiert. Die Zeit, in welcher nach erfolgter Temperaturerhöhung eine Widerstandsverringerung stattfindet, ist so kurz, dass es undenkbar ist, mit Zuhilfenahme einer gewöhnlichen Sekundenuhr den Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit zu untersuchen.

Es wäre nicht an der Zeit, vor einer quantitativen Untersuchung der besprochenen Thatsache irgend welche genaue Erklärung für dieselbe aufzustellen, ich glaube aber, dass auf Grund der bekannten Faktoren sich annehmen liesse, dass in der Dissociation von N_2O_4 in $2\,NO_2$ der Schlüssel zur Erklärung der oben beschriebenen Erscheinung zu suchen sei. N_2O_4 wie auch NO_2 widerstehen der Zerlegung durch den Strom und deshalb bildet jede der Verbindungen wie auch ihr Gemisch einen schlechten Leiter, beinahe Isolatoren. Dies lässt sich in die allgemeine Regel umsetzen, dass Anelektrolyten stets Isolatoren sind oder dass die Jonenwanderung eine notwendige Bedingung der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten ist. Die Erwärmung ruft eine Zersetzung von N_2O_4 hervor, in diesem Momente erleichtert die Atombewegung die Leitung des elektrischen Stromes, was als Folge eine Verringerung des Widerstandes hat. Bald aber nach der erfolgten Zersetzung, wenn die Molekeln der Flüssigkeit zum Gleichgewicht kommen, wächst der Widerstand, da die Atome, welche die Träger der Elektrizität sind, in neugebildete Molekeln eingeschlossen sind. Die schönen Arbeiten über die Dissociation des N_2O_4 ermuntern dazu, die Untersuchung in dieser Richtung zu führen.

Existiert eine umgekehrte Erscheinung? Bewirkt der Vorgang der Erniedrigung der Temperatur nicht eine momentane Widerstandsvergrösserung über die für die erlangte Temperatur normale Grösse? Auf diese Fragen kann leider nach Versuchen, die ohne selbstregistrierende Appa-

rate, die die Zeit notieren, ausgeführt wurden, keine Antwort gegeben werden. Bei einer raschen wie allmählichen Temperaturerniedrigung lässt sich nur eine stetige Zunahme der Ablenkung der Galvanometernadel in einem Sinne beobachten, also keine Rückwendungen, die so charakteristisch bei der Temperaturerhöhung auftreten. Wenn auch die umgekehrte Erscheinung eintritt, so könnte sie wahrscheinlich nur in einer Verzögerung in der Ablenkung der Nadel von der Lage bei der höheren Temperatur Ausdruck finden, weil den höheren Temperaturen auch grössere Widerstände entsprechen.

Warschau, physikalisches Laboratorium des Museums für Gewerbe und Agrikultur.

Über die Molekulargrösse des Jods, Phosphors und Schwefels in Lösungen.

Von

Ernst Beckmann.

(Mit einem Holzschnitt.)

Nachdem die kürzlich von mir beschriebene Siedemethode[1]) zur Bestimmung des Molekulargewichts sich bei einer grösseren Anzahl von Lösungsmitteln und löslichen Körpern als zuverlässig erwiesen hatte, war ein bequemes Mittel gegeben, die Molekulargrössen des gelösten Jods, Phosphors und Schwefels sicherer als bisher in guten Lösungsmitteln, wie Äther und Schwefelkohlenstoff, zu bestimmen. Die zur Zeit vorliegenden Werte, welche durch Messung von Gefrierpunkts- und Dampfspannungserniedrigungen gewonnen worden sind, erscheinen einer Bestätigung auf anderem Wege zum Teil dringend bedürftig.

I. Jod.

Vor einiger Zeit haben Paternò und Nasini[2]) die Gefrierpunktserniedrigungen ermittelt, welche das Jod in Benzol und Eisessig hervorbringt. Danach soll Jod in sehr verdünnten Benzollösungen der Formel J_2, bei Zunahme der Konzentration höheren Werten entsprechen, während in Eisessiglösung ein teilweiser Zerfall der Molekel J_2 in Atome angenommen wird.

M. Loeb[3]) konnte aber mit Hülfe der Gefriermethode keine zuverlässigen Resultate gewinnen. Die geringe Löslichkeit des Jods in Benzol und Eisessig, sowie die grosse Abhängigkeit der Werte von der Konzentration brachten diese Versuche zum Scheitern. Um zu prüfen, ob die bekannte braunrote bezw. violette Färbung des gelösten Jods durch

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 539.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2153. 1888; ausserdem veröffentlicht in Rendiconti dell'Acad. dei Lincei, Gaz. chim. ital. und Comptes rendus de l'Acad. des sciences.

[3]) Diese Zeitschr. **2**, 606.

eine Änderung des Molekularzustandes bedingt sei, hat Loeb die Dampfspannungserniedrigungen bestimmt, welche Äther und Schwefelkohlenstoff durch Jod erfahren. Diese Versuche führten zu dem Ergebnis, dass in der braunen Ätherlösung die Jodmolekeln der Formel J_4 entsprechen (gefunden: 466·1 bis 577·2 statt 508 für J_4), während in Schwefelkohlenstofflösungen weniger komplexe Molekeln mit einer Durchschnittsgrösse von $J_{2.4}$ vorhanden sind (gefunden: 264 bis 326·5 statt 254 für J_2).

Solchen erheblichen Änderungen des Molekularzustandes durch den Einfluss des Lösungsmittels begegnet man beim Jod aber keineswegs, wenn die Molekulargewichte nach der Siedemethode bestimmt werden. Wenigstens führen sowohl die Ätherlösung mit der Farbe des geschmolzenen Jods, wie auch die Schwefelkohlenstofflösung mit der Farbe des Joddampfes zu annähernd den gleichen Grössen.

Die Resultate gewinnen dadurch erheblich an Vertrauen, dass sie in Einklang stehen mit den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmung bei mässigen, unterhalb 600° liegenden Temperaturen und wie diese zu der Formel J_2 führen.

Dass Schwefelkohlenstoff gegenüber dem Jod stärker dissociierend wirken sollte wie Äther, erschien zwar durchaus möglich, aber immerhin auffallend, nachdem inzwischen von mir beobachtet war, dass bezüglich des Dissociationsvermögens im allgemeinen der Äther dem Eisessig u. a., der Schwefelkohlenstoff dem Benzol u. a. zur Seite zu stellen ist. Wenn aber vermittelst der Siedemethode umgekehrt wie von Loeb in Schwefelkohlenstoff etwas höhere Werte als im Äther erhalten worden sind, so darf dies nicht ohne weiteres auf geringere Dissociationskraft des Schwefelkohlenstoffs bezogen werden. Wie bei der Gefriermethode[1]) ergeben auch die normal verlaufenden Bestimmungen nach der Siedemethode bei zunehmender Konzentration anscheinend ohne Rücksicht auf das Dissociationsvermögen des Lösungsmittels bald mehr bald weniger ansteigende, bisweilen auch abfallende Werte.

Versuche.[2]) $J_2 = 254$.

Lösungsmittel: Äthyläther. Molekulare Erhöhung:[3]) 1) für 100 g Äther = 21·05°.
2) „ 100 ccm „ = 30·21°.

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 715.

[2]) Zu diesen und den folgenden Versuchen diente der früher a. a. O. abgebildete Apparat in verschiedenen, aus der Menge des Lösungsmittels sich ergebenden Dimensionen. Wo nichts anderes bemerkt ist, wurden zur Temperaturregulierung Granaten verwendet.

[3]) Die molekularen Erhöhungen sind vermittelst der latenten Verdampfungswärmen berechnet worden. Näheres später.

	g Lösungsmittel	g Jod	Beobachtete Erhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. molek. Erhöh.	Gefund. Molek.-Gewicht	$d\frac{s}{4}$	g Subst. in 100 ccm Lösung	Gefund. molek. Erhöh.	Gefund. Molek.-Gewicht
I	52·04	1·2077	0·207	*2·321*	22·65	*236*	0·7104	*1·611*	32·64	*235*
II	50·57	2·5061	0·420	*4·956*	21·53	*248*	0·7258	*3·427*	31·13	*246*
III	52·73	5·1166	0·805	*9·70*	21·08	*254*	0·7536	*6·66*	30·70	*250*
IV	30·14	0·4559	0·126	*1·513*	21·15	*253*	0·7057	*1·052*	30·42	*252*
	„	1·0652	0·296	*3·534*	21·27	*251*	0·7175	*2·449*	30·70	*250*
	„	2·0579	0·566	*6·83*	21·05	*254*	0·7368	*4·711*	30·52	*251*
	„	3·4391	0·938	*11·41*	20·88	*256*	0·7637	*7·82*	30·47	*252*
	„	4·8074	1·284	*15·95*	20·45	*261*	0·7903	*10·87*	30·00	*256*

„ 760 mm Druck.
11·11 Jod + 100 Äther: $d\frac{s}{4} = 0{\cdot}7619$ (Differenz gegenüber Äther $= +0{\cdot}0651$).

Molekulare Erhöhung: 1) für 100 g $CS_2 = 23{\cdot}75°$
Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff. 2) „ 100 ccm „ $= 19{\cdot}43°$

V	87·50	2·5935	0·265	*2·964*	22·71	*266*	1·2462	*3·587*	18·76	*263*
VI	87·55	5·2769	0·521	*6·03*	21·95	*275*	1·2710	*7·23*	18·30	*270*
VII	48·45	0·6143	0·120	*1·268*	24·04	*251*	1·2325	*1·543*	19·75	*250*
	„	1·4098	0·270	*2·910*	23·57	*256*	1·2458	*3·523*	19·47	*254*
	„	2·9442	0·550	*6·08*	22·98	*263*	1·2714	*7·29*	19·16	*258*
	„	4·3438	0·777	*8·97*	22·00	*274*	1·2948	*10·66*	18·51	*267*
	„	6·2912	1·090	*12·98*	21·33	*283*	1·3271	*15·25*	18·15	*272*

„ 755·9 mm Druck.
5·67 g Jod in 100 g Schwefelkohlenstoff: $d\frac{s}{4} = 1{\cdot}2681$ (Differenz gegenüber Schwefelkohlenstoff $= +0{\cdot}0458$).

In der vorstehenden Tabelle enthalten die drei ersten Kolumnen das Versuchsmaterial. Die molekulare Erhöhung und das Molekulargewicht sind daraus analog wie bei der Gefriermethode in zwei verschiedenen Weisen berechnet. Zunächst wurden als Gehalte der Lösungen die Gramme Substanz in 100 g Lösungsmittel angenommen (Gewichtsprozente auf Hundert), sodann die Gramme Substanz in 100 ccm Lösung (Gramm-Volumprozente). Die zur Umrechnung auf letztere erforderlichen spezifischen Gewichte sind unter $d\frac{s}{4}$ mitgeteilt und gelten für die Siedetemperatur des Lösungsmittels mit Bezug auf Wasser von 4°. Ihre Ermittelung geschah wie früher aus dem zum Schluss angegebenen Versuchswert.

In den mitgeteilten Versuchsreihen[1]) steigen die Molekularwerte mit der Konzentration bei Äther nur sehr wenig, bei Schwefelkohlenstoff etwas stärker an. Die Berechnung nach Gramm-Volumprozenten hat für ansteigende Molekulargewichte gewöhnlich eine Verringerung der Abweichungen zur Folge. Bei grosser Verdünnung liefern die verschiedenen Berechnungen identische Werte.

[1]) Die aufgeführten Einzelversuche sind zu verschiedenen Zeiten unter wechselnden äusseren Bedingungen ausgeführt und können deshalb nicht ohne weiteres zu Versuchsreihen vereinigt werden.

Von Versuchsreihe IV sind die Abweichungen in einer unten folgenden Tafel für die Berechnung nach Gewichtsprozenten auf Hundert graphisch dargestellt.

Das Ansteigen der Werte ist ein gleichmässiges, soweit dies die Versuchsfehler zulassen, und es erscheint nicht zweifelhaft, dass dieselben für verdünnte Lösungen zur Molekulargrösse J_2 führen.

Hiernach muss angenommen werden, dass die verschiedene Färbung des gelösten Jods nicht durch verschiedene Molekulargrössen desselben bedingt ist. Dagegen scheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Molekeln im einen Falle sich mit denen des Lösungsmittels zusammenlagern (braune Lösung), im andern entsprechend dem Gaszustande frei existieren (violette Lösung).

II. Phosphor.

Über das Molekulargewicht des gelösten, gewöhnlichen Phosphors liegt nur eine Bestimmung Paternò's a. a. O. nach der Gefriermethode vor. Dieselbe ergiebt einen zwischen P_2 und P_4 liegenden Wert, ist aber wegen der geringen Löslichkeit des Phosphors in Benzol und auch deshalb nicht sehr sicher, weil mit einem nicht ganz reinen Präparat gearbeitet wurde.

In Schwefelkohlenstofflösung erhält man vermittelst der Siedemethode auch hier denselben Wert, welcher durch eine Dampfdichtebestimmung bei Temperaturen bis zur mässigen Rotglühhitze geliefert wird und der Formel P_4 entspricht. Die Versuche lassen sich ganz in der gewöhnlichen Weise, ohne dass besondere Vorsicht nötig wäre, ausführen.

Versuche. $P_4 = 124$.

Molekulare Erhöhung: 1) für 100 g CS_2 = 23·75°
Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff. 2) „ 100 ccm „ = 19·43°

	g Lösungsmittel	g Phosphor	Beobachtete Erhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. molek. Erhöh.	Gefund. Molek.-Gewicht	$d\frac{s}{4}$	g Subst. in 100 ccm Lösung	Gefund. molek. Erhöh.	Gefund. Molek.-Gewicht
VIII	54·65	0·2931	0·098	*0·536*	22·67	*130*	1·2244	*0·653*	18·61	*129*
	„	1·4475	0·486	*2·649*	22·75	*129*	1·2325	*3·181*	18·94	*127*
	„	3·1287	0·980	*5·72*	21·24	*139*	1·2443	*6·73*	18·06	*133*
	„	6·5234	1·810	*11·94*	18·80	*157*	1·2683	*13·53*	16·59	*145*
IX	49·75	0·7838	0·292	*1·581*	22·90	*129*	1·2284	*1·912*	18·94	*127*
	„	1·8457	0·662	*3·723*	22·05	*134*	1·2366	*4·439*	18·49	*130*
	„	3·6894	1·242	*7·44*	20·70	*142*	1·2509	*8·66*	17·78	*135*
	„	5·3722	1·719	*10·84*	19·66	*150*	1·2640	*12·36*	17·25	*140*
	„	9·3486	2·630	*18·86*	17·29	*170*	1·2949	*20·55*	15·87	*152*

„ 760 mm Druck.

8·47 g Phosphor + 100 g Schwefelkohlenstoff: $d\frac{s}{4} = 1·2549$ (Differenz gegenüber Schwefelkohlenstoff = + 0·0326).

Die Werte steigen mit der Konzentration nicht unerheblich aber

gleichmässig an, wie auch die nachfolgende graphische Darstellung der Abweichungen von Versuch IX bei Berechnung nach Gewichtsprozenten auf Hundert zeigt. Für verdünnte Lösungen ergiebt sich unzweifelhaft die Molekulargrösse P_4.

III. Schwefel.

Besonderes Interesse bietet noch das Molekulargewicht des Schwefels. Nachdem man lange hindurch angenommen hat, dass wenig oberhalb des Siedepunktes Dampfmolekel von der Zusammensetzung S_6 bestehen, welche erst bei weiterem Erhitzen in Molekeln der Formel S_2 zerfallen, sucht neuerdings H. Biltz[1]) darzuthun, dass bei allen Temperaturen der Schwefeldampf nur aus letzteren Molekeln besteht. Die Dampfdichte giebt nach Biltz bei niedrigeren Temperaturen deshalb grössere Molekeln an, weil wegen gegenseitiger Behinderung derselben die Gasgesetze noch nicht zur Geltung kommen. Wenn dem aber so wäre, so müssten verdünnte Lösungen die Molekel S_2 ebenso sicher ergeben, wie sie zu den Molekeln P_4 und J_2 geführt haben.[2])

Einer von Paternò a. a. O. mitgeteilten Bestimmung in Benzol, durch welche S_6 bestätigt wird, misst Biltz wegen der geringen Konzentration wohl mit einigem Recht wenig Beweiskraft bei.

Die Siedemethode kann aber zufolge der Leichtlöslichkeit des rhombischen Schwefels in Schwefelkohlenstoff bessere Dienste leisten. Dieselbe führt bei Verdünnungen, welche in den anderen Fällen fast normale Werte liefern, nicht zur Molekel S_2, sondern zu einem viermal grösseren Wert. Dass es sich auch hier, wie bei der Dampfdichtebestimmung nach Dumas nur um Abweichungen von den Gasgesetzen handeln solle, scheint um so weniger annehmbar, als eine Steigerung der Konzentration auf das 20fache durchaus kein sehr auffallendes Ansteigen der Werte zur Folge hat.

Versuche. $S_8 = 256$.

Molekulare Erhöhung: 1) für 100 g $CS_2 = 23{\cdot}75°$
Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff. 2) „ 100 ccm „ $= 19{\cdot}43°$

	g Lösungsmittel	g Schwefel	Beobachtete Erhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. molek. Erhöh.	Gefund. Molek.-Gewicht	$d\frac{s}{4}$	g Subst. in 100 ccm Lösung	Gefund. molek. Erhöh.	Gefund. Molek.-Gewicht
	X. Thermometer durch Asbesthülle geschützt. Kein Füllmittel.									
	72·10	1·6927	0·143	*1·516*	24·15	*252*	1·2295	*1·836*	19·94	*249*
XI	86·70	2·5101	0·276	*2·895*	24·41	*249*	1·2360	*3·478*	20·32	*245*
XII	89·39	2·5986	0·275	*2·907*	24·22	*251*	1·2361	*3·492*	20·16	*247*
	„	4·9944	0·515	*5·59*	23·58	*258*	1·2487	*6·61*	19·95	*249*

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 920 und **3**, 228.

[2]) Vgl. W. Ramsay, Bemerk. zu H. Biltz's Abhandl., diese Zeitschr. **3**, 67. 1889.

	g Lösungsmittel	g Schwefel	Beobachtete Erhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. molek. Erhöh.	Gefund. Molek.-Gewicht	$d\frac{s}{4}$	g Subst. in 100 ccm Lösung	Gefund. molek. Erhöh.	Gefund. Molek.-Gewicht
XIII	50·67	0·5417	0·095	*1·069*	22·75	*267*	1·2274	*1·298*	18·74	*265*
	„	1·0740	0·195	*2·120*	23·55	*258*	1·2323	*2·558*	19·52	*255*
	„	2·0433	0·355	*4·033*	22·53	*270*	1·2414	*4·812*	18·89	*263*
	„	3·0295	0·516	*5·98*	22·09	*275*	1·2506	*7·06*	18·71	*266*
	„	5·0458	0·830	*9·96*	21·33	*285*	1·2694	*11·50*	18·48	*269*
	„	7·0735	1·118	*13·96*	20·50	*297*	1·2883	*15·78*	18·14	*274*
	„	9·1246	1·378	*18·01*	19·59	*310*	1·3075	*19·95*	17·68	*281*
XIV	48·15	0·7570	0·151	*1·572*	24·59	*247*	1·2297	*1·903*	20·31	*245*
	„	1·5181	0·294	*3·153*	23·87	*255*	1·2372	*3·782*	19·90	*250*
	„	2·9560	0·540	*6·14*	22·51	*270*	1·2513	*7·24*	19·09	*261*
	„	4·3542	0·770	*9·04*	21·81	*279*	1·2651	*10·49*	18·79	*265*
	„	7·2840	1·210	*15·13*	20·47	*297*	1·2939	*17·00*	18·22	*273*
	„	10·1135	1·590	*21·00*	19·38	*314*	1·3216	*22·94*	17·74	*280*

760 mm Druck.

10·93 Schwefel + 100 g Schwefelkohlenstoff: $d\frac{s}{4} = 1·2740$ (Differenz gegenüber Schwefelkohlenstoff = + 0·0517).

Alle mitgeteilten Zahlen deuten auf ein Molekulargewicht, welches grösser ist, als das der früher allgemein angenommenen Formel S_6 (192) entsprechende. Die Zahlen kommen der Formel S_8 (256) sehr nahe. Man vergleiche die nachfolgende graphische Darstellung der Abweichungen, zu welchen die Versuchsreihe XIV bei Berechnung nach Gewichtsprozenten auf Hundert führt.

Hier will ich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass auch die höchst verdienstvollen, unter V. Meyers Leitung durchgeführten Untersuchungen von H. Biltz beim Schwefel nicht weit über der Siedetemperatur Dampfdichten ergeben haben, welche eine grössere Molekel als S_6 anzeigen.

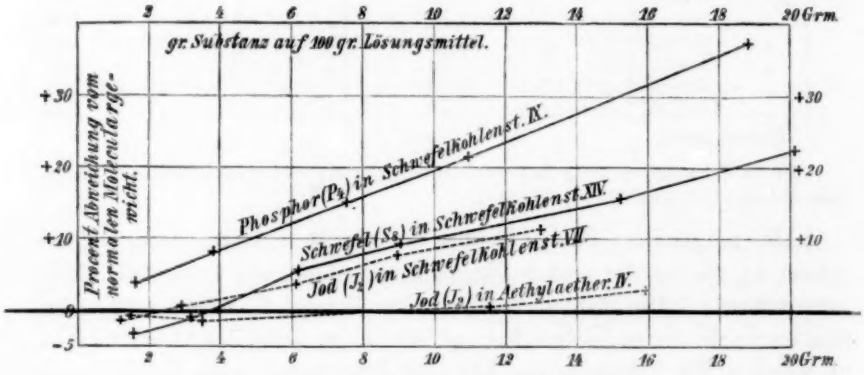
Temperatur	Dichte	Atome in der Molekel
518°	7·036	6·35
501·7°	7·015	6·33
487·4°	7·301	6·59
480·5°	7·448	6·72
467·9°	7·837	7·07

Bis zum Siedepunkt selbst (448°) werden die Zahlen noch weiter ansteigen und es erscheint nicht ausgeschlossen, dass die Molekulargrösse S_8 erreicht wird.

Da die molekularen Siedepunktserhöhungen keine ganz unveränderlichen Grössen sind, dürfte die Formel S_8 immerhin eine gewisse Unsicherheit behalten. Wie später mitgeteilt werden soll, sind bei Schwefelkohlenstoff die empirisch gefundenen molekularen Erhöhungen bisweilen etwas kleiner als die aus den latenten Verdampfungswärmen be-

rechneten und erscheint dadurch die Molekulargrösse S_8 nur als annähernd festgestellt. Im Vergleich mit den beiden anderen Elementen ist die Entscheidung über die Formel beim Schwefel weniger leicht, weil die Molekel eine grössere Anzahl Atome von geringerem Gewicht enthält.

Am besten wird vielleicht vorhandenen Zweifeln durch Heranziehung anderer Lösungsmittel begegnet. Für Schwefel ist jetzt auch die Anwendung von Halb-Chlorschwefel S_2Cl_2 möglich.



Graphische Darstellung der Abweichungen vom normalen Molekulargewicht für Gewichtsprozente auf Hundert.

In der vorstehenden graphischen Darstellung reduzieren sich die Abweichungen der Molekularwerte für die höchsten Konzentrationen bei Berechnung nach Gramm-Volumprozenten auf die folgenden Grössen:

1.	Jod	in Äther:	Abweichung	vom	Normalwert	$= +$ 0·8 %
2.	„	„ Schwefelkohlenstoff:	„	„	„	$= +$ 7·1 „
3.	Phosphor	„ „	„	„	„	$= +$ 22·6 „
4.	Schwefel	„ „	„	„	„	$= +$ 9·4 „

Die dargelegte durchgehende Übereinstimmung der nach der Siedemethode und der aus Dampfdichtebestimmungen bei Elementen gewonnenen Resultate dürfte wesentlich dazu beitragen, das Vertrauen zu den theoretischen Grundlagen der neueren Methoden der Molekulargewichtsbestimmung zu erhöhen.

Leipzig, Universitätslaboratorium von Prof. W. Ostwald. Januar 1890.

Grossherzoglich Sächsische Prüfungsanstalt für Thermometer.

In Ilmenau, dem Mittelpunkte des thüringischen Glasblasegewerbes, ist im Einverständnis mit den zuständigen Reichsbehörden eine amtliche Prüfungsanstalt für Thermometer errichtet und seit dem Oktober 1889 eröffnet, welche auf Grund der von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg erlassenen Bestimmungen (vgl. diese Zeitschr. **2**, 983. 1888) die Prüfung von Thermometern ausführt.

Referate.

1. Über eine neue Methode zur Bestimmung von Gasdichten von J. P. Cooke (Proc. Amer. Acad. **24**, 202—233. 1889). Um den Fehler, welcher bei den gebräuchlichen Gaswägungen durch die Zusammendrückung des leeren Ballons vermöge des äusseren Luftdruckes entsteht, zu vermeiden, benutzt der Verfasser folgendes Verfahren. Der Ballon wird mit Kohlensäure gefüllt gewogen; alsdann entleert man ihn, indem man die Kohlensäure in Absorptionsapparaten auffängt, und bestimmt deren Gewichtszunahme. Der Unterschied zwischen dem Gewicht der Kohlensäure und des gefüllten Ballons ist gleich dem des leeren Ballons.

Die Ausführung dieses Planes geschah mit aller erdenklichen Sorgfalt; die Vorsichtsmassregeln für die Wägung, die Handhabung des Ballons u. s. w. werden ausführlich beschrieben, ebenso die Herstellung und Reinigung der Gase. Parallel mit diesen Versuchen wurden andere nach der üblichen Methode unter Bestimmung der Volumänderung durch den Luftdruck durchgeführt. Die schliesslich erhaltenen Mittelwerte weichen um 0·3 mg von einander ab; die Schwankungen in jeder Reihe betragen 0·2 und 0·6 mg. Im allgemeinen erweist sich die alte Methode als etwas genauer.

Wägungen von elektrolytischem Wasserstoff geben gegen Luft die Dichte 0·06958, solche von Sauerstoff wurden nicht gemacht. Mit dem von Crafts neu berechneten Wert von Regnault ergiebt sich das Verhältnis 2 : 15·882 (vorausgesetzt, dass in beiden Fällen die atmosphärische Luft völlig dieselbe Zusammensetzung hatte. Ref.). Kohlendioxyd giebt gegen Wasserstoff 2 : 21·971, also trotz der Abweichung von den Gasgesetzen ein etwas kleineres Molekulargewicht als 22, doch grösser, als das für $O = 15{\cdot}87$ berechnete Gewicht 21·90. *W. O.*

---

2. Über eine Formel, welche den Dampfdruck als Funktion der Temperatur darstellt von N. de Saloff (C. r. **109**, 663. 1889). Die Formel lautet:

$$T = \frac{A}{B + n},$$

wo T die absolute Temperatur (gezählt von $-271°$) ist; der Dampfdruck ist in Atmosphären gegeben durch 2^n. Die Konstanten A und B sind:

	A	B
Wasser	6943	18·73
Sauerstoff	1560	20·0
Stickoxydul	2818	15·4
Quecksilber	14081	21·4
Kohlendioxyd	3416	17·7
Wasserstoff	947	16·33
Ammoniak	4015	16·8
Schwefeldioxyd	4306	16·5

Die Konstanten sollen in Beziehungen zu den chemischen Äquivalenten und den thermischen Daten stehen, doch ist näheres nicht mitgeteilt. Auch sind keine Beispiele für die Genauigkeit der Formel angegeben. *W. O.*

---

3. Über das Gleichgewicht der Verteilung des Wasserstoffs zwischen Chlor und Sauerstoff von Le Chatelier (C. r. **109,** 664. 1889). Im Anschluss an die Versuche von Hautefeuille und Margottet (**4,** 579) erinnert der Verf. an die bekannte Formel des chemischen Gleichgewichts, welche hier die Gestalt annimmt

$$l\frac{p_1 p_2}{p_3^2 p_4^2} + 500\int\frac{L\,dT}{T^2} = \text{konst.},$$

wo die Drucke p_1 p_2 p_3 und p_4 sich nach einander auf Sauerstoff, Chlorwasserstoff, Chlor und Wasserdampf beziehen. L ist die Reaktionswärme, die Konstante wurde $= 15$ gefunden. Führt man die Anzahl der Molekeln in folgender Weise ein:

H^2	O^2	Cl^2	H^2O	HCl	N^2
1	n	n'	x	$2(1-x)$	A

und nennt den Gesamtdruck P, so wird die obige Gleichung

$$lP + l\frac{16(2n-x)(1-x)^4}{(2n+2n'+2A+2-x)(n'-1+x)^2x^2} + \frac{1400}{T} = 15.$$

Es ist dabei vorausgesetzt, dass das Chlor noch nicht dissociiert ist, was bis zu Temperaturen von 1000° angenommen werden darf. Die Gase sollen bei 15° mit Feuchtigkeit gesättigt sein. Die gebildete Wassermenge x ist bei den Temperaturen

t	0°	300°	400°	650°	1120°
x	0·998	0·90	0·80	0·50	0·20

Bei gewöhnlicher Temperatur wäre die Oxydation des Chlorwasserstoffs, wenn sie vor sich ginge, vollständig.

Der Druck hat nur einen kleinen Einfluss.

Die relativen Mengen haben folgenden Einfluss:

$Cl^2 : H^2$	1	1·25	1·5	2	1	1	1	0·5
$O^2 : H^2$	0·5	0·5	0·5	0·5	0·25	1·25	3	0·5
$H^2O : H^2$ ber.	0·238	0·15	0·07	0·06	0·19	0·25	0·27	0·63
beob.	—	0·148	0·08	0·07	0·22	0·28	0·31	0·58

Die Gase sind dabei feucht, 2 Prozent Wasserdampf haltend angenommen.

Für das Gleichgewicht zwischen nCO^2, $n'H^2$, xH^2O und $(1-x)CO^2$ gilt

$$l\frac{p_1 p_2}{p_3 p_4} + 500\int\frac{L\,dT}{T^2} + \text{konst.}$$

oder

$$l\frac{(n-1+x)x}{(n'-x)(1-x)} + \frac{5000}{T} = \text{konst.}$$

Das Gleichgewicht ist unabhängig vom Druck, wie bekannt. *W. O.*

---

4. Über eine Anwendung der Thermochemie von A. Colson (C. r. **109,** 743. 1889). Um die Gleichheit oder Ungleichheit der alkalischen Valenzen einer mehrsäurigen Base zu beurteilen, sollen die thermochemischen Daten dienen. So gab Nicotin (in 2 l Lösungswärme 66 K) mit $1\,HCl$ 80·5, mit dem zweiten 34·7, mit weiteren $2\,HCl$ 5·4 K. In verdünnterer Lösung, 6 l, werden kleinere Zahlen erhalten, 72 K statt 80·5 K. Schwefelsäure gab $^1/_2\,H^2SO^4$: 95·4 K, $2\,H^2SO^4$: 134·6 K. Der Verfasser zieht daraus den Schluss, dass beide Valenzen verschieden seien. Dem Referenten scheint ein solcher Schluss nicht berechtigt, da das zweite Äquivalent der Säure, nachdem das erste mit der Basis in Wechselwirkung

getreten ist, keineswegs dieselben Bedingungen vorfindet, wie das erste. Ähnliche Unterschiede, wie die vorstehenden, fand L. Vignon (**4**, 589) an den Phenylendiaminen, bei denen die Gleichheit der beiden Amidgruppen ausser Zweifel steht.

Es wurde mit Piperidin ferner beobachtet: Lösungswärme 15°, 65 *K*, + 1 *HCl* 130·1 *K*, + ½ H^2SO^4 136·8 *K*. Pyridin hat die Lösungswärme 22·5 *K* und die Neutralisationswärmen: mit 1 *HCl* 52 *K*, mit 1·5 *HCl* 53·4 *K*. *W. O.*

---

5. Über das Gesetz der Dissociation des Oxyhämoglobins und über einige sich daran knüpfende wichtige Fragen aus der Biologie. — Über die Bedeutung der in der vorigen Abhandlung vorgetragenen Lehre für die Spektroskopie und Photometrie des Blutes von G. Hüfner (Archiv für Anatomie und Physiologie, Physiol. Abteil. 1890, 1—30). Der Verfasser wendet die Theorie der Dissociation auf die Spaltung des Oxyhämoglobins in Sauerstoff und Hämoglobin an und gelangt zu der Formel

$$\frac{h_0}{h_r p_0} = k,$$

wo h_0 die Konzentration des Oxyhämoglobins, h_r die des Hämoglobins und p_0 der Partialdruck des Sauerstoffs ist; k ist eine Konstante.

Bei der Berechnung entsprechender Versuche ergiebt sich, dass k mit abnehmender Konzentration gleichfalls abnimmt. Fällt letztere von 0·25 auf 0·035, so geht k von 0·49 bis 0·29 herab. Der Verfasser nimmt deshalb an, dass der Zustand des gelösten Oxyhämoglobins selbst mit der Verdünnung veränderlich sei und weist auf die analogen Verhältnisse an Elektrolyten hin. Auch ergiebt sich, dass der veränderte oder dissociierte Anteil umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration, oder proportional der Quadratwurzel aus der Verdünnung zunimmt (wie das auch für wenig dissociierte Elektrolyte annähernd der Fall ist).

Diese Ergebnisse werden nun auf die Lösung physiologischer Fragen angewendet, auf die hier einzugehen nicht der Ort ist; doch soll auf ihre Bedeutung für die Chemie des Atmungsvorganges noch besonders hingewiesen werden.

Den Widerspruch, in welchem sich die oben entwickelten Ergebnisse, nach welchen Oxyhämoglobin in Lösung in reinem Zustande, d. h. ohne teilweise Dissociation, gar nicht existieren könnte, mit den spektroskopischen und photometrischen Thatsachen befinden, nach welchen solche Lösungen nicht das Vorhandensein von reduziertem Hämoglobin erkennen lassen, sucht der Verf. durch die Annahme zu lösen, dass trotz der Dissociation noch eine Art von Verbindung von Hämoglobin und Sauerstoff bestehen bleibe. *W. O.*

---

6. Über künstliche Zwillingsbildung durch Druck von O. Mügge. In einer Reihe von Arbeiten, die sämtlich im Neuen Jahrbuch für Mineralogie erschienen sind (1886, **1**, 183—191; 1886, **2**, 35—46; 1889, **1**, 130—178; ib. **2**, 98—115; Beilageband **6**, 274—304; vgl. auch Ref. 121, diese Zeitschr. **2**, 439) hat der Verf. auf die grosse Verbreitung der in der Überschrift erwähnten Erscheinung hingewiesen, und am Wismut, Antimon, Diopsid, Eisenglanz, Titanit, Baryumcadmiumchlorid, Chlorbaryum, Brombaryum die auftretenden Deformationen genau gemes-

sen und beschrieben. Die Einzelheiten dieser für das Verständnis der natürlichen Zwillinge wichtigen Arbeiten müssen im Original nachgesehen werden. *W. O.*

---

7. Versuche mit einem elektrischen Funken und einer kleinen Flamme von C. A. Mebius (Bih. Svenska Vet. Ak. Hand. **15**, I, No. 4, 1889). Der Verfasser beobachtete folgende Erscheinung. Es wurde ein kleiner elektrischer Funken erzeugt und das Funkenmikrometer so gestellt, dass die Entladung im Dunklen aufhörte. Im Licht einer kleinen Gasflamme trat sie wieder ein. Wurde aber ein Schirm aus beliebigem Material seitlich der Verbindungslinie zwischen Licht und Funken genähert, so wurde die Wirkung des ersteren aufgehoben, lange bevor der geradlinige Weg der Strahlen abgeschnitten war. Diese Wirkung konnte ihrerseits aufgehoben werden, wenn von der anderen Seite, symmetrisch zum ersten, ein zweiter Schirm genähert wurde; alsdann gingen die Funken wieder über. Ebenso wirkten Stäbe. Die Versuche wurden mannigfaltig variiert, und ergaben im wesentlichen dasselbe. Unter Umständen wirkt sogar ein hinter der Flamme stehender Schirm.

Statt der Flamme kann auch eine abgeleitete Spitze, z. B. eine Nähnadel benutzt werden.

Eine Erklärung dieser sonderbaren Erscheinungen giebt der Verfasser nicht, doch vermutet er, dass eine solche sich auf Grund der von Hertz (Wied. Ann. **36**, 1. 1889) berechneten Kraftverteilung bei elektrischen Schwingungen finden lassen wird. *W. O.*

---

8. Über die elektromagnetische Wirkung der elektrischen Konvektion von F. Himstedt (Wied. Ann. **38**, 560—573. 1889). Von Rowland ist 1876 ein Versuch angestellt worden, durch welchen sich ergab, dass eine mechanische Fortführung statischer Elektrizität ebenso wirkt, wie eine gleiche Elektrizitätsbewegung durch Leitung, und dass insbesondere die elektrodynamische Wirkung auf die Magnetnadel erfolgt. Der Versuch ist in der Folge bezweifelt worden und der Verf. hat ihn daher mit verbesserten Hilfsmitteln wiederholt. Das Ergebnis war eine Bestätigung der Angaben von Rowland. Auch erwies sich die Erscheinung in der vorauszusehenden Weise von der Ladung und Geschwindigkeit abhängig. *W. O.*

---

9. Das mechanische Äquivalent des Lichtes von O. Tumlirz (Wien. Sitzungsber. **98**, 6. Juni 1889; auch Wied. Ann. **38**, 640. 1889). Es wurde mittelst eines empfindlichen Luftthermometers die Gesamtstrahlung einer mit Amylacetat gespeisten Normallampe gemessen; ferner wurde mittelst der Thermosäule das Verhältnis zwischen der Gesamtstrahlung und dem leuchtenden Theil derselben bestimmt. Als letzterer wurde die von einer 17·4 cm starken Wasserschicht durchgelassenen Strahlen angesehen. Das Ergebnis ist folgendes:

Steht der Flamme der Amylacetatlampe eine Fläche von einem Quadratcentimeter Inhalt in der Entfernung von einem Meter so gegenüber, dass die Normale der Fläche horizontal ist und durch die Flammenmitte hindurchgeht, so fällt auf diese Fläche in jeder Sekunde eine Lichtmenge, deren Energie äquivalent ist einer Wärmemenge von $361 \times 10^{-9} \frac{\text{cal.}}{\text{Sec.}}$, oder einer mechanischen Arbeit von

$\frac{1\text{ mg} \times 15{\cdot}45\text{ cm}}{1\text{ Sec.}}$ in Gravitations- oder $\frac{15{\cdot}15\text{ cm}^2.\text{g.sec.}^{-2}}{1\text{ Sec.}}$ in absolutem Mass, oder endlich einer elektrischen Arbeit von $(1{\cdot}226\text{ Milliamp.})^2 \times 1$ Ohm.

W. O.

---

10. Über die zweckmässige Herstellung von monochromatischem Licht von E. Fleischel v. Marxow (Wied. Ann. **38**, 675—676. 1889). Statt der Anwendung von Chlornatrium wird die vom Bromnatrium vorgeschlagen, welches Salz nicht zerspringt und ein weit (etwa neunmal) helleres Licht giebt, als Chlornatrium. *W. O.*

---

11. Über die Anwendung des Spektroskops zur Entdeckung und Unterscheidung der seltenen Erden von W. Crookes (Journ. Chem. Soc. 1889, 250—285). Die Abhandlung bildet den Hauptbestandteil der Rede, welche der Verfasser als Präsident der chemischen Gesellschaft zur Jahresversammlung derselben gehalten hat. Derselben gehen einige Bemerkungen voraus, zunächst über einen Protest, welcher von einer grossen Anzahl namhafter englischer Gelehrter gegen das in diesem Lande übliche Examinationssystem erhoben worden ist, sodann über die Praxis, „versiegelte Schreiben" über die Priorität noch unreifer Entdeckungen bei Akademieen und gelehrten Gesellschaften zu hinterlegen.

Die eigentliche Abhandlung beginnt mit einem einigermassen rhetorischen Preise des Spektroskops, welches als die wichtigste wissenschaftliche Erfindung der letzten fünfzig Jahre bezeichnet wird, und mit einer Klage über dessen ungenügende Anwendung. Alsdann giebt der Verfasser eine Übersicht der „seltenen Elemente" und ihrer Komponenten nach den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen. In der Didymgruppe hat der Verf. durch teilweise Zersetzung des Nitrats ein Material erhalten, welches nach und nach alle Absorptionsbanden bis auf eine ($\lambda = 443$) verlor. Es ist also ein Element, verschieden von Auers Praseodym und Neodym, vorhanden. Er vermutet, dass zu jeder Bande ein Element gehöre, und giebt die genaue Geschichte der verschiedenen Arbeiten über diesen Gegenstand. In ähnlicher Weise werden die Gruppen des Erbiums und Yttriums erörtert, sowie die verschiedenen Erscheinungen der Phosphorescenzspektra mit den von Lecocq de Boisbaudran beschriebenen Umkehrungen erörtert. Das allgemeine Ergebnis fasst der Verf. in dem Sinne zusammen, dass jede Methode der Fraktionierung nur eine Spaltung des Gemenges in bestimmter Richtung bewirke, dass aber die mittelst derselben nicht mehr trennbaren Bestandteile durch andere Trennungsmethoden wohl noch teilbar seien. *W. O.*

---

12. Kalorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann. XX. **Über den Wärmewert des Methylalkohols und fester Methyläther** von F. Stohmann, A. Kleber und H. Langbein (J. f. pr. Ch. **40**, 341—364. 1889). Die erhaltenen Ergebnisse sind:

	Verbrennungswärme bei konstantem Druck.
p-Oxybenzoesäure-Methyläther	8960 *K*
Anissäure-Methyläther	10693 „
Zimmtsäure-Methyläther	12136 „

	Verbrennungswärme bei konstantem Druck.
Gallussäure-Methyläther	8013 *K*
β-Naphtoesäure-Methyläther	14024 „
o-Phtalsäure-Dimethyläther, fest	11204 „
o-Phtalsäure-Dimethyläther, flüssig	11139 „
m-Phtalsäure-Dimethyläther	11177 „
p-Phtalsäure-Dimethyläther	11122 „
Oxalsäure-Dimethyläther	4021 „
Bernsteinsäure-Dimethyläther, fest	7036 „
Bernsteinsäure-Dimethyläther, flüssig	7085 „
Fumarsäure-Dimethyläther	6647 „
Trimesinsäure-Dimethyläther	12925 „
Citronensäure-Trimethyläther	9835 „
Mellithsäure-Hexamethyläther	18256 „
Citronensäure	4746 „
Methylalkohol	1706 „

Aus den Zahlen ergiebt sich, dass die Esterbildung unter Wärmebindung verläuft, die aber nicht, wie Berthelot annahm, konstant $-20\,K$ für jede Molekel Alkohol beträgt, sondern von $-7\,K$ bis $-35\,K$ veränderlich ist. Die Oxybenzoesäuren geben sogar eine positive Wärmetönung von $5\,K$ bis $34\,K$.

Isomere Verbindungen haben sehr nahe gleiche Verbrennungswärmen, doch sind Unterschiede vorhanden, die über die Versuchsfehler hinausgehen. Beim Vergleich mit anderen Eigenschaften fanden die Verfasser die merkwürdige Beziehung, dass die Verbrennungswärme der freien isomeren Säuren mit deren Affinitätsgrössen zu- und abnimmt. Diese Regel bewährte sich in 20 Fällen von 24, bei denen ein Vergleich möglich war, und in den 4 Ausnahmefällen sind die Unterschiede unterhalb der Versuchsfehler. *W. O.*

---

13. Bemerkungen zu dem Aufsatze des Herrn Tammann: „Über die Gesetze der Dampfspannungen wässeriger Salzlösungen etc.“ von R. Emden (Wied. Ann. **38**, 447—453. 1889). Gegen die von Tammann betreffs der Messungen des Verfassers gemachten Einwände (in der, diese Zeitschr. **3**, 365 referierten Abhandlung) verteidigt derselbe die Genauigkeit seiner Zahlen und die Gültigkeit des Baboschen Gesetzes, indem er darauf hinweist, dass die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Abweichungen für denselben Stoff häufig entgegengesetztes Zeichen haben, also eher das Gesetz bestätigen. Die durch die Kirchhoffschen Formeln bedingten Abweichungen vom Baboschen Gesetz könnten so klein sein, dass sie innerhalb der Versuchsfehler fallen. Eine Berechnung dieser Grössen, welche nicht schwierig wäre, hat der Verfasser indessen nicht ausgeführt. *W. O.*

---

14. Über das Wandern der Jonen bei geschmolzenem und festem Jodsilber von O. Lehmann (Wied. Ann. **38**, 396—402. 1889). Die beschriebenen Beobachtungen beziehen sich nicht sowohl auf die Wanderung der Jonen, sondern auf die Wanderung kleiner Silber- oder Jodsilberkryställchen, welche in einer in

Elektrolyse befindlichen Jodsilbermasse liegen; von einer Wanderung der Jonen in dem bisher gebräuchlichen Sinne kann nur bei Elektrolyten die Rede sein, deren Jonen sich in einem Lösungsmittel befinden. Es wird die Bewegung eines Silberkrystalles in krystallinischem Jodsilber, die eines Jodsilberkrystalles in geschmolzenem Jodsilber und in der betreffs ihrer Zusammensetzung unbekannten Masse beschrieben, welche sich durch die Berührung schmelzenden Jodsilbers mit Glas bildet, ebenso die eines Jodsilbertropfens in der erwähnten Masse. Für alle Erscheinungen werden molekulartheoretische Betrachtungen zur Erklärung dargelegt.

W. O.

---

15. Beiträge zur Theorie des Sekundärelements von F. Streintz (Wied. Ann. **38**, 344—362. 1889). Während der Entladung des Akkumulators wurde die Potentialdifferenz seiner Platten gegen eine Elektrode von amalgamiertem Zink gemessen. Es ergab sich, dass die mit Superoxyd bedeckte Platte während der ganzen Entladungszeit ihr Potential von 2·5 behielt, während die andere Platte, welche anfangs etwa $0{\cdot}4\,V$ gegen Zink hatte, bis 2·3 aufstieg. Durch weitere Untersuchungen kommt der Verfasser zu dem Ergebnis, dass das schwammige Blei die Fähigkeit hat, Wasserstoff zu okkludieren und ist geneigt, diesem Umstande eine erhebliche Bedeutung für die im Sekundärelement stattfindenden Vorgänge zuzuschreiben.

W. O.

---

16. Zur Theorie des Voltaschen Elements und der galvanischen Polarisation von E. Warburg (Wied. Ann. **38**, 321—344. 1889). Es wurden „Luftelemente" zusammengestellt, d. h. Elemente mit gleichen Metallen in demselben Elektrolyt, in welchem die die eine Elektrode umspülende Flüssigkeit lufthaltig, die andere möglichst luftfrei war. Als Elektroden wurden Zink, Kupfer, Quecksilber, Silber und Platin benutzt. Die elektromotorische Kraft wurde bestimmt, indem ein Kondensator mittelst des Elements geladen und dann durch ein empfindliches Galvanometer entladen wurde.

Es ergab sich, dass stets die Vakuumelektrode anodisch war, d. h. sich wie das Zink im Daniellelement verhielt, wie schon von Viard (A. ch. ph. (3) **36**, 129. 1852) festgestellt war. Die elektromotorische Kraft war ziemlich veränderlich; in einzelnen Fällen konnte die Ursache davon in Veränderungen der Elektroden gefunden werden. Allgemein ergab sich folgendes: Luftelemente, deren Elektrolyt ein Salz der Elektroden ist, zeigen eine sehr kleine Kraft. Queksilber in Chloriden zeigt eine kleine Kraft, Quecksilber in Sulfaten dagegen eine verhältnismässig hohe, 50 bis 160 Millivolt. Der Verf. erklärt sich diese Thatsachen so, dass an der Luftseite sich etwas von dem betreffenden Metallsalz auf Kosten des gelösten Sauerstoffs bilden kann, was an der luftfreien Seite nicht der Fall ist. Es bildet sich somit ein Konzentrationsstrom, dessen elektromotorische Kraft nach Helmholtz in Volt $V = 0{\cdot}0538\,\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\,\frac{1}{\omega}\,log\,\frac{m_1}{m_2}$ beträgt. Darin ist ϑ die absolute Temperatur, ϑ_0 die des Gefrierpunkts, ω die Wertigkeit des Säureradikals, m_1 und m_2 die Konzentrationen. Für $m_1 : m_2 = 10,\ 100,\ 100$ ist die Kraft 27, 54, 81 Millivolt. Liegt Dissociation vor, so ist die Zahl mit dem Verhältnis der Zunahme der Molekeln zu multiplizieren.

Der Verf. belegt durch einige Versuche, dass Quecksilber sich beim Schüt-

teln in lufthaltigen Elektrolyten auflöst, so dass die oben gegebene Erklärung zulässig ist.

Dass Quecksilberelemente mit Chloriden eine so geringe elektromotorische Kraft zeigen, wird auf die Unlöslichkeit des Kalomels zurückgeführt.

Der Verf. betont, dass diese Erscheinungen zur Erklärung der galvanischen Polarisation dienen können. Wenn sich beim Eintauchen der Elektroden in den lufthaltigen Elektrolyt beiderseits etwas von dem Salz bildet und nun ein Strom durchgesendet wird, so entsteht durch die Elektrolyse eine Konzentrationsdifferenz, die eine entgegengesetzte Potentialdifferenz veranlasst. Ein Teil der Polarisation hängt also davon ab. Der Verf. versucht eine Theorie der ganzen galvanischen Polarisation auf dieser Grundlage, indem er zeigt, dass der nascierende Wasserstoff, theoretisch gesprochen, z. B. nicht alles Quecksilber an der Kathode ausfällen kann; das Verhältnis $\frac{m_1}{m_2}$, von dem die elektromotorische Kraft abhängt, kann also verschiedene Werte annehmen, welche von der Natur der Elektrode und des Elektrolyts abhängen. Er zieht indessen vor, sich auf den Ausspruch zu beschränken, dass ein Teil des Polarisationsstroms ein Konzentrationsstrom ist. Auch die Änderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers durch Polarisation bringt der Verf. mit den Konzentrationsänderungen in Zusammenhang.

W. O.

---

17. Über Elektrizitätserregung bei der Berührung von Gasen mit Flüssigkeiten von J. Enright (Phil. Mag. (5) **29**, 56—76. 1890). Der Verf. erzählt in ausführlicher Darstellung die Beobachtungen, welche er bei dem Versuch gemacht hatte, Elektrizitätserregung durch chemische Vorgänge zu ermitteln. Wenn Zink sich in Salzsäure auflöst, so ladet sich die Flüssigkeit zuerst negativ, während der Wasserstoff in positivem Zustande entweicht. Wenn die Reaktion einige Zeit dauert, so erfolgen umgekehrte Ladungen. Es wird gezeigt, dass dies durch die Gegenwart des gebildeten Chlorzinks bedingt ist; setzt man solches von vornherein zu, so erfolgt alsbald positive Ladung der Flüssigkeit. Der Verf. findet hierfür keine andere Erklärung als durch Kontaktelektrizität. Er macht ferner auf die grosse Schwierigkeit aufmerksam, den elektrisch geladenen Wasserstoff zu entladen.

Weitere Versuche ergaben, dass wohl alle Reaktionen, bei welchen Gase sich entwickeln, zu Elektrizitätserregungen Anlass geben; das entweichende Gas ist meist zunächst positiv, hat sich das Salz in der Lösung in einiger Menge gebildet, so kehrt sich das Zeichen um.

Ferner zeigt ein metallener Tropftrichter, aus welchem Wasser tropft, eine starke Ladung an, wenn nahe darunter ein Gefäss sich befindet, in welchem Salzsäure und Zink Wasserstoff entwickeln. Alle diese Thatsachen sprechen nach dem Verf. dafür, dass zwischen Gasen und Flüssigkeiten erhebliche Kontaktpotentialunterschiede bestehen. Derselbe findet mit Recht dies Ergebnis bedeutungsvoll für die Theorie des galvanischen Elements. *W. O.*

---

18. Ein angenäherter algebraischer Ausdruck des periodischen Gesetzes der chemischen Elemente von Th. Carnelley (Phil. Mag. (5) **29**, 97—113. 1890). Der folgende Ausdruck

$$A = c\left(m + v^{\frac{1}{x}}\right)$$

stellt nach dem Verf. die Atomgewichte ziemlich gut dar; darin ist A das Atomgewicht, c eine Konstante, welche mit einer Ausnahme (Kohlenstoff) zwischen 6·24 und 7·20 liegt; m ist ein Glied einer arithmetischen Reihe, v die Maximalvalenz und $x = 2$. Die Werte von m sind für die Serien der Tabelle von Mendelejew

Serie	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
$m =$	0	2·5	5	8·5	12	15·5	19	22·5	26	29·5	33

Eine Anzahl von Schlüssen hieraus, und von weiteren Spekulationen muss im Original nachgesehen werden. *W. O.*

19. Über das Strontiumchlorat und dessen Zersetzung beim Erhitzen von A. Potilitzin (J. russ. Ges. 1889, 451—466). Der Verfasser stellt die früheren falschen Angaben über den Krystallwassergehalt und die Zerfliesslichkeit des Salzes richtig. Aus einer chloridfreien Lösung scheiden sich bei 20° wasserfreie rhombische Oktaëder des Strontiumchlorats ab, diese halten sich an der Luft unverändert und erleiden erst bei beginnender Sauerstoffabgabe, bei 290°, einen Gewichtsverlust. Unterhalb — 10° krystallisiert eine monokline Modifikation; aus stark übersättigten Lösungen scheidet sich bei 20° eine dritte Modifikation in Gestalt langer kannelierter Säulen ab. Schliesslich erhielt der Verfasser bei 0° eine vierte Art von Krystallen: rhombische Prismen. Ausser jenen wasserfreien Krystallen gelang es noch ein Hydrat ($Sr(ClO_3)_2 3H_2O$) bei — 40° zu erhalten. Die 64% Salz enthaltende Lösung verwandelt sich vor dem vollständigen Erstarren bei — 95° in eine Gallerte.

Bei 395° nimmt die Geschwindigkeit der Zersetzung, ähnlich wie beim Lithiumchlorat (Ref. 64), erst ab, dann zu und schliesslich wiederum ab. Die Zersetzung geht nach der Gleichung $A\,Sr(ClO_4)_2 = n\,SrCl_2 + m\,Sr(ClO_3)_2 + p\,O$ vor sich. Für 10 Stadien der Reaktion hat der Verfasser die Koeffizienten n, m und p bestimmt. *G. Tammann.*

20. Die Neutralisationswärme einiger aromatischer Verbindungen von P. Alexejew und E. Werner. Die Verfasser bestimmten die Lösungswärmen derivierter Phenole und Säuren, ferner die Lösungswärmen dieser Stoffe in Natronlauge und daraus die Neutralisationswärmen der gelösten Stoffe.

		Lösungswärme	Neutralisationswärme
Nitrophenole	*o*	— 62·95 *K*	+ 92·54 *K*
	p	— 45·40 *K*	+ 87·11 *K*
	m	— 51·98 *K*	+ 83·90 *K*
Benzoësäure		— 65·00 *K*	+ 135·0 *K*
Nitrobenzoësäuren	*o*	— 53·29 *K*	+ 151·7 *K*
	p	— 88·82 *K*	+ 153·5 *K*
	m	— 56·04 *K*	+ 127·8 *K*
Amidobenzoësäuren	*o*	— 43·41 *K*	+ 104·8 *K*
	p	— 53·87 *K*	+ 121·3 *K*
	m	— 41·60 *K*	+ 92·7 *K*

G. Tammann.

21. Der Einfluss des Induktionsfunkens auf die Entladung in Gasen von P. Bachmatjew (J. russ. Ges. 1889, 206—215). Anknüpfend an die Beobachtung Nauews, dass der Induktionsfunke die Entladung eines positiv oder negativ geladenen Körpers beschleunigt, studierte der Verfasser die Erscheinung in verschiedenen Gasen. Die Induktionsfunken beschleunigen die Entladung elektrisierter Körper, aber in verschiedenen Gasen in verschiedenem Grade für jede Art der Elektrizität. In der Luft und im Sauerstoff verteilt sich die — Electrizität schneller als die + Elektrizität, in der Kohlensäure, im Wasserstoff und im Leuchtgase die + Elektrizität schneller als die — Elektrizität. *G. Tammann.*

22. Die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Natriums durch den Zusatz anderer Metalle von C. T. Heycock und F. A. Neville (Journ. Chem. Soc. 1889, 666—676). Natrium wurde in einem Tiegel von Gusseisen unter Paraffin geschmolzen und das Metall zugesetzt. Es ergab sich, dass die Erniedrigung pro Atom beim Golde innerhalb ziemlich weiter Konzentrationsunterschiede, 0·1 bis 3·2 At. pro 100 At Natrium, konstant war. Gleiches gilt für Thallium, Quecksilber, Cadmium, Kalium; Blei und Indium lösten sich nur spärlich. Die Konstante war für Gold 4·5, Thallium 4·4, Quecksilber 4·5, Cadmium 3·8, Kalium 3·6, Blei 3·7, Indium 3·6, erwies sich also als einigermassen beständig.

Kalium als Lösungsmittel ergab die Konstante 1·6 für Natrium, 1·8 für Gold und 1·7 für Thallium. Vgl. dazu **3**, 615. *W. O.*

23. Über die Diffusion von Säuren und Basen gegeneinander von J. Stefan (Wiener Monatshefte **10**, 201—219. 1889). Wenn man eine Säure und eine Base in einem Cylinder übereinander schichtet, so kann man den Verlauf der gegenseitigen Diffusion und Neutralisierung durch Färben mit Lackmus sichtbar machen; überschreitet das Verhältnis der Konzentrationen von Säure und Basis eine gewisse Grösse, so wächst das rote, im anderen Falle das blaue Gebiet. Bei Ausführung der Versuche wurden die beiden offenen Enden zweier Cylinder (12 cm Länge, 0·7 cm innerer Durchmesser) aufeinander geschoben und mittelst Fernrohrs und aufgeätzter Teilung die Wanderung der Trennungsfläche verfolgt.

Verfasser entwickelt und integriert mit Hülfe des Fickschen Elementargesetzes die den obigen Vorgang beschreibenden Differentialgleichungen, wobei er aber die Voraussetzung macht, dass durch das bei der gegenseitigen Neutralisation von Säure und Basis gebildete Salz die Diffusionskoeffizienten jener nicht geändert werden. Dagegen ist aber zu erinnern, dass diese Voraussetzung nur in grober Annäherung gilt, wie es sowohl aus den Versuchen Marignacs als auch der Diffusionstheorie des Referenten (**2**, 613) sich ergiebt, mit Hilfe welcher letzteren das Problem sich leicht strenger behandeln liesse. Für den Fall, dass die Konzentrationen von Säure und Basis so gewählt sind, dass die Trennungsfläche ihren Ort beibehält, also Säure und Basis sich gerade das Gleichgewicht halten, leitet Verfasser die Beziehung ab:

$$a\sqrt{k} = a'\sqrt{k'},$$

wo a, a' und k, k' bezw. Konzentration und Diffusionskonstanten von Säure und Basis bedeuten. Indem Verfasser die korrespondierenden Konzentrationen a, a' experimentell aufsuchte, fand er für die relativen Diffusionskonstanten von Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Kali, Natron, Ammoniak Zahlen, die ungefähr mit den direkten Messungen übereinstimmen. *Nernst.*

24. Die Anwendbarkeit des Benzols zu kryoskopischen Untersuchungen von E. Paternò (Gazz. chim. **19,** 44 Seiten. 1889). Der Verf. stellt sich die Aufgabe, das Verhalten des Benzols als Lösungsmittel bei Bestimmungen von Molekulargrössen nach der Gefrierpunktsmethode, welches V. Meyer zu dem Urteil veranlasst hat, es sei für solche Zwecke wenig geeignet, näher zu untersuchen. Er führt zu diesem Zweck eine grössere Anzahl von Bestimmungen mit nachstehenden Ergebnissen aus.

Stoff	Konzentration	Molekulargewicht beob.	ber.
Phenol	2·4 —15·9	169—229	98
Phenetol	1·7 — 4·8	113—171	122
Phenylacetat	2·1 — 4·0	124—139	136
Tribromphenol	2·5 — 4·0	340—327	331
o-Nitrophenol	2·2 — 4·0	138—135	139
p-Nitrophenol	0·62	182	139
p-Kresol	1·1 —18·4	107—208	108
Methylsalicylat	1·3 —16·8	130—159	152
Thymol	1·3 —17·7	146—183	150
α-Naphtol	2·2 — 9·4	146—147	144
β-Naphtol	1·4 — 2·3	143—153	144
Benzylphenol	1·6 — 2·2	199—208	184
Äthylalkohol	0·3 —23·1	48—288	46
Äthylenchlorhydrin	1·3 — 6·6	82—124	80·5
Isopropylalkohol	1·0 — 7·9	64—158	60
Dichlorhydrin	2·1 —10·5	128—170	129
Epichlorhydrin	1·9 — 8·0	89— 96	92·5
Isobutylalkohol	1·3 —10·1	86—181	74
Trimethylkarbinol	0·4 — 9·9	75—180	74
Caprylalkohol	1·5 —15·3	138—312	130
Cetylalkohol	1·3 — 4·1	229—434	242
Benzylalkohol	0·9 —20·7	118—271	108
Monochloressigsäure	2·5	182	94·5
Monobromessigsäure	1·0 — 9·6	246—278	139
Tribromessigsäure	3·0 — 5·6	454—467	297
Propionsäure	1·4 —17·7	131—140	74
Trichlorbuttersäure	9·97	333	191·5
Monochlorcrotonsäure	1·2 — 3·3	164—227	120·5
Capronsäure	1·0 —16·3	194—221	116
Caprylsäure	2·0 —11·4	237—255	144
Laurinsäure	0·7 —16·3	320—377	200
o-Chlorbenzoësäure	0·58	258	156·5
Salicylsäure	0·38	208·5	108
m-Nitrobenzoësäure	0·54	282	167
o-Amidobenzoësäure	0·5	210	137
Zimmtsäure	1·45	258	147
Phenylessigsäure	0·6 — 6·5	225—262	136
Phenylzimmtsäure	0·95	348	224
Dehydracetsäure	1·5 — 4·7	155—165	168
Essigsäureanhydrid	1·5 —13·5	99—127	102

Phtalsäureanhydrid	1·5 — 3·4	145—158	148
Cumarin	1·8 — 9·6	133—174	146
Trimethylamin	0·77— 9·0	98—106	101
Anilin	0·9 —19·5	98—141	93
m-Nitranilin	0·57	120	138
p-Toluidin	2·3 —16·5	102—128	107
o-Toluidin	1·4 — 9·9	100—114	107
Tribenzylamin	1·3 —14·0	262—272	287
Phenylhydrazin	1·4 —16·2	105—180	108
Pyridin	0·9 —12·3	84— 95	79
Chinolin	2·2 —11·7	118—136	141
Piperidin	0·5 —14·6	96— 94	85
Coniin	1·2 —13·8	125—132	127
Anethol	1·4 —21·5	137—155	148
Carbazol	0·7	152	143
Piperin	2·0	272	285
Thiophen	0·8 —10·2	122—134	84
Furfurol	1·2 — 3·5	91— 94	96
Quecksilbercymol	1·2 — 5·6	374—419	470
Quecksilberphenyl	4·1	336	354
Lapachosäure	1·4 — 1·9	227—231	272
Diacetylhydrolapachos.	1·5 — 4·2	297—312	326
Triacetylhydrolapachos.	1·5 — 2·9	345—368	370
Lapachon	0·8 — 3·2	217—249	242
Diacetylhydrolapachon	1·2 — 1·5	276—293	328
Lapachonoxim	1·0 — 3·5	243—255	257
Lapachonhydrazin	1·3	288	332

Die Zahlen sind mit der Konstanten 49 berechnet; der Verfasser giebt auch die für $k = 53$ berechneten Zahlen. Aus den Ergebnissen zieht er folgende Schlüsse (die zum grossen Teil mit älteren Ergebnissen übereinstimmen).

Benzol kann für organische Stoffe angewendet werden, welche weder Phenole, noch Säuren, Alkohole oder Oxime sind, doch zeigen sich auch bei anderen Stoffen (Pyrrol, Thiophen, Furfurol, Pyridin, Anilin) Abweichungen. Somit ist der Raoult'sche Ausspruch, dass es für jedes Lösungsmittel zwei Konstanten im Verhältnis 1 : 2 gebe, nicht haltbar.

Hydroxylverbindungen verhalten sich nicht notwendig anormal; Tribromphenol ist z. B. normal. Alkohole geben sehr variable Werte, die sich bei grossen Verdünnungen dem wahren Wert nähern. Säuren ergeben Zahlen, welche um das doppelte ihres Molekulargewichts sich bewegen. Die Erörterungen des Verf. über die beobachteten Abweichungen lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben.

W. O.

Bücherschau.

Monatshefte für Mathematik und Physik. Mit Unterstützung des hohen k. k. Ministeriums für Kultur und Unterricht herausgegeben von Prof. G. v. Escherich und von H. Em. Weyr. Wien, Manz. Erster Jahrgang 1890. Preis: jährlich ℳ 14.—.

Die neue Zeitschrift ist bestimmt, die Abhandlungen der österreichischen Physiker und Mathematiker zu bringen, und durch gemeinsame Arbeit befruchtend für die Wissenschaft zu wirken. Auch soll sie dem Bedürfnis der Mittelschullehrer nach Orientierung über die neueren Untersuchungen über die Fundamente der Mathematik entgegenkommen und durch Berichte über neuere Abhandlungen und Bücher einen Überblick über die behandelten Wissensgebiete vermitteln.

Das erste Heft enthält ausser mathematischen Abhandlungen, die ausserhalb des Interessenkreises der Zeitschrift liegen, eine Studie von J. Stefan über die Theorie der Eisbildung, in welcher nach den Formeln der Wärmeleitung der Vorgang der Eisbildung in einem ruhigen Gewässer untersucht wird.

Möge das neue wissenschaftliche Unternehmen seine nächsten Ziele erreichen und so der gesamten Wissenschaft zu Nutzen gedeihen! *W. O.*

Die Energie und ihre Entwertung. Studien über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie von F. Wald. Leipzig, Engelmann. 1889. 105 S. Preis: ℳ 2.50.

Der Verfasser betont die Schwierigkeiten, welche sich dem Verständnis des zweiten Hauptsatzes entgegensetzen und stellt sich die Aufgabe, eine allgemeinverständliche Darlegung seines Inhaltes und seiner Bedeutung zu geben. Er weist zunächst darauf hin, dass die verschiedenen Energieformen zwar äquivalent erscheinen, wenn man sie in einander verwandelt, dass aber diese Umwandlungen selbst von bestimmten Bedingungen abhängig sind, die im allgemeinen so wirken, dass sie nach einer Richtung freiwillig eintreten, nach der entgegengesetzten aber nicht (finitive Zustandsänderungen). In anschaulichster, ja drastischer Weise wird dieser Umstand dargelegt, und auf das Ergebnis der Begriff der Wirkungsfähigkeit der verschiedenen Energieformen entwickelt. Als Mass derselben speziell für die Wärme wird die reduzierte Wärmemenge eingeführt; dieselbe ergiebt sich aus der Entropie $S = \frac{Q}{T}$, wenn $T = 1$ gesetzt wird. Hierdurch sucht der Verfasser eine Anschauung für den schwierigen Begriff der Entropie zu schaffen.

Der Verfasser hat sich ein unzweifelhaftes Verdienst durch die Hervorhebung der Bedeutung erworben, welchen die durch den zweiten Hauptsatz bedingten Verhältnisse für die Technik und die grossen Vorgänge auf der Erdoberfläche haben, und welche bei der gebräuchlichen Darstellung meist zu kurz kommen. Auf den Fachmann wird trotz mehrfacher origineller und interessanter Ideen die Darstellung durch ihre Breite einen etwas ermüdenden Eindruck machen, da sie für den Anfänger berechnet ist. Letzterem darf wohl die Lektüre des Buches als anregend und aufklärend empfohlen werden. *W. O.*

Das Chinolin und seine Derivate von Dr. Arn. Reissert. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1889. 228 Seiten. Preis: ℳ 6.50.

Auch dies Werk enthält eine dankenswerte Zusammenstellung des bisher Geleisteten in einem bestimmten Gebiete, dem der Chinolin-Derivate. Der Ref. hat sich schon früher über die Nützlichkeit solcher Arbeiten geäussert, und kann daher auch diese nur willkommen heissen. Ein alphabetisches Sachregister macht das Buch bequem benutzbar. Dem Leser mit geschichtlichen Interessen wäre eine nach Jahreszahlen geordnete Übersicht der wachsenden Kenntnisse auf diesem Gebiete willkommen gewesen. *W. O.*

Über die gesättigten Lösungen der Verbindungen von Cuprichlorid mit Kaliumchlorid.

Von

Wilhelm Meyerhoffer

aus Rumänien.

(Mit 9 Holzschnitten.)

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung[1]) ist angegeben worden, dass ausser dem bisher bekannten Doppelsalz von Cuprichlorid und Kaliumchlorid $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$ noch ein zweites existiert, von der Zusammensetzung $CuCl_2$, KCl.

Ersteres, in blauen Tafeln krystallisierend, erhielt statt des bisherigen Namens Chlorkupferchlorkalium den spezielleren „Cupribikaliumchlorid", letzteres, in feinen braunen Nadeln auftretend, wurde „Cuprikaliumchlorid" genannt.

Es wurden ferner folgende zwei Umwandlungen ermittelt:

$$CuCl_2,\ 2KCl,\ 2H_2O = CuCl_2,\ KCl + KCl + 2H_2O. \quad (1)$$

$$CuCl_2,\ 2KCl,\ 2H_2O + CuCl_2,\ 2H_2O = 2CuCl_2,\ KCl + 4H_2O. \quad (2)$$

Reaktion 1 tritt gegen 92° ein und verläuft bei dieser Temperatur bis zum vollständigen Verschwinden des links stehenden Körpers, dergestalt, dass oberhalb 92° das Cupribikaliumchlorid nicht mehr existenzfähig ist. Ebensowenig kann unterhalb dieser Temperatur Cuprikaliumchlorid in Gegenwart von Kaliumchlorid und Wasser bestehen.

Für die zweite Umwandlung wurde eine analoge Temperatur von ca. 55° ermittelt, so dass unterhalb und oberhalb derselben nur die linke resp. rechte Körpergruppe existenzfähig war. Es wurde hinzugefügt, dass die Bestimmung dieser letzteren Temperatur wahrscheinlich einen um einen Grad zu niedrigen Wert geliefert hätte.

Die Ermittelung dieser beiden „Umwandlungstemperaturen" geschah auf dilatometrischem Wege.

Es möge hier nun noch kurz ein zweites Verfahren mitgeteilt werden, welches bei vielfach hinreichender Genauigkeit eine äusserst rasche

[1]) W. Meyerhoffer, Über die reversible Umwandlung des Cupribikaliumchlorids. Diese Zeitschrift **3**, 336.

und bequeme Bestimmung der Umwandlungstemperaturen gestattet. Dieselbe beruht auf dem Umstande, dass die Abkühlung eines Systems beim Umwandlungspunkte so lange Halt macht, bis dasselbe vollständig in das bei niederen Temperaturen bestehende System übergegangen ist. Man taucht ein Thermometer in ein Probierglas, mit fein zerriebenem und mit einem Tropfen Wasser befeuchtetem Cupribikaliumchlorid angefüllt. Im Wasserbade erhitzt, verwandelt sich dieser Körper laut Gleichung 1 in $CuCl_2$, $KCl + KCl + 2H_2O$. Man umhüllt nun behufs langsamer Abkühlung das Probierglas mit Watte und notiert die Temperatur bei fleissigem Umrühren des Thermometers von Minute zu Minute. Wegen Überschmelzung, sowie wegen weiterer Erkaltung des bei 92° auftretenden Cupribikaliumchlorids sinkt die Temperatur wohl noch einige Grade unter diesen Punkt. Hierauf steigt sie aber regelmässig an und erreicht, namentlich bei wiederholten Versuchen, bald die Umwandlungstemperatur. Als Beispiel für den Gang der Abkühlung diene folgende Reihe:

Stand des Thermometers: 95°, 93°, 91·8°, 91·7°, 92°, 92·3°, 92·4°, 92·4°, 92·2°, 92·2°, 92°, 90·5°, 89° etc. Hierauf schnelles Sinken. Der höchste beim Wiederansteigen erreichte Wert 92,4° kommt jedenfalls der Wahrheit am nächsten. Dilatometrisch wurde 91·8° bis 92·8° gefunden.

Fig. 1.

Für die andere Umwandlungstemperatur ergab sich in gleicher Weise 56·5° als der höchste Punkt.[1]) Im folgenden sprechen wir der Kürze halber und bis auf fernere Bestimmungen von den beiden Umwandlungstemperaturen 92° und 57°.

Anschliessend sei hier noch bemerkt, dass bei den weit über 100° liegenden Umwandlungen (z. B. beim ganz analogen Fall $CuCl_2$, $2NH_4Cl$, $2H_2O = CuCl_2$, $NH_4Cl + NH_4Cl + 2H_2O$) dieses Verfahren nicht mehr direkt brauchbar ist, weil das abgespaltene Wasser verdampft, die Rückbildung also nicht mehr stattfinden kann.

In diesem Falle empfiehlt sich der kleine Apparat Fig. 1. Er besteht aus einem Thermometer, welches in einer mit einem seitlichen Ansatzrohre versehenen dickwandigen Hohlkugel eingeschmolzen ist. Man füllt dieselbe ganz mit der feingepulverten Substanz, schmilzt die Röhre ab, erwärmt im Ölbade und verfährt sonst wie oben, wobei man den

[1]) Wegen ungenügender Kontrole des Nullpunktes mögen die beiden Angaben einen Fehler von 0,5° haben.

Apparat zweckmässig stark schüttelt. So konnte die obige Umwandlungstemperatur des Cupribiammoniumchlorids zu 146° ermittelt werden.[1])

Nachdem also auf zwei verschiedenen Wegen die betreffenden Umwandlungstemperaturen bestimmt waren, wurden die Löslichkeitsversuche in Angriff genommen, welche den Hauptinhalt dieser Arbeit ausmachen. Deren Zweck war zunächst, die Beziehung zwischen Umwandlungstemperatur und Löslichkeit festzustellen, dann aber auch der, die Verhältnisse bei anderen Temperaturen klarzulegen.

I. Apparate zur Löslichkeitsbestimmung.

Es mussten für die folgenden drei Hauptbedingungen exakter Löslichkeitsbestimmungen Vorkehrungen getroffen werden:

1) Genügend langes Schütteln des Salzes mit Wasser, um eine genau gesättigte Lösung zu erzielen.

2) Erhaltung der konstanten Temperatur, bei der die Löslichkeit bestimmt werden soll und

3) Analyse der unveränderten, gesättigten Lösung.

1) Der Rührapparat.

Derselbe ist in Fig. 2 abgebildet. Die obere Drehscheibe *a* steht mit einer kleinen Turbine (Konstruktion von Raabe) in Verbindung. Dieselbe überträgt ihre Drehung auf einen mit ihr fest verbundenen Glasstab, welcher, der leichteren Beweglichkeit halber an einer Stelle *b* entzwei geschnitten und

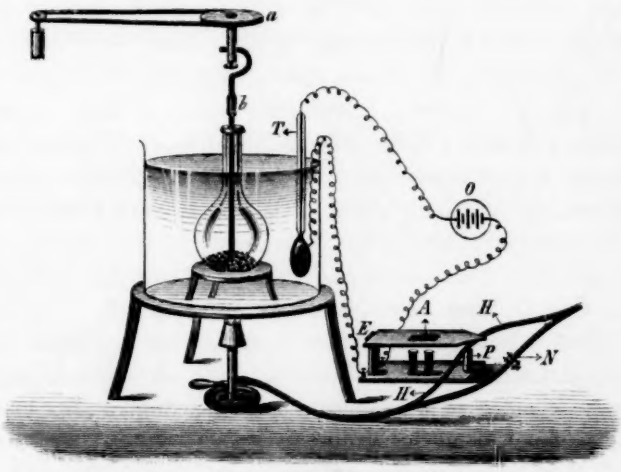


Fig. 2.

[1]) Dieser Apparat wird von Geisslers Nachfolger, Franz Müller, in Bonn in passender Ausführung geliefert.

durch eine Kautschukverbindung ersetzt, bis fast auf den Boden einer Kochflasche reicht. Am unteren Ende ist der Glasstab, soweit es der Hals der Flasche gestattet, hakenförmig gebogen und schräg abgeplattet. Dadurch bewirkt derselbe ein energisches Umrühren der Salzmasse, welche sich mit einer angemessenen Menge Wasser in der Flasche befindet. Mehr zum Schutze gegen Staub und sonstige Verunreinigungen, als gegen die unschädliche Verdampfung ist die Öffnung der Flasche mit einem Gummihäubchen bekleidet, durch welches der Rührstab hindurch geht. Die Flasche ist mit einigen Drähten an einen schweren Dreifuss befestigt, der auf dem Boden eines grossen metallenen Wasserbehälters steht. Das Rühren des Wassers im Wasserbade selbst besorgt ebenfalls die Turbine, es ist zu diesem Zwecke ein Löffel oder ein kleines Brettchen in irgend einer Weise mit dem unteren Fortsatz der Drehscheibe fest verbunden.

2) Der Thermoregulator.

Um eine konstante Temperatur zu erzielen, taucht in das Wasserbad das Thermometer *T*, welches, oben offen, unten ein sehr grosses Gefäss mit eingeschmolzenem Platindraht besitzt (Fig. 2). Ein oben eingeführter verschiebbarer Platindraht ermöglicht einen Stromschluss durch das Element *O*. Der Gaszuleitungsschlauch teilt sich in die Haupt- und Nebenleitung *H* und *N*, welche sich später wieder vereinigen. *H* geht durch einen gewöhnlichen, im Stromkreis befindlichen Elektromagneten *E*, dessen Einrichtung aus der Figur hervorgeht. Der von den beiden Polen angezogene Anker *A* liegt in einer Holzumrahmung, welche bei *E* drehbar ist. Die Spitze desselben schlägt auf einen Pfosten *P* und klemmt daselbst den Gummischlauch *H* bei geschlossenem Strome zu. Es ist wichtig, dass der Pfosten *P* so hoch ist, dass der Anker niemals die beiden Pole berührt, weil sonst beim Öffnen des Stromes der Schlauch noch längere Zeit zusammengedrückt bleibt. Ist die Hauptleitung durch Stromschluss gesperrt, so erhält der Brenner durch die Nebenleitung *N* noch gerade so viel Gas, dass die Flamme nicht erlischt oder zurückschlägt. Es ist zweckmässig, das Thermometer *T* nicht zu graduieren, sondern jedesmal den Platindraht in Berührung mit dem Quecksilberniveau zu bringen, wenn ein daneben befindliches Normalthermometer die gewünschte Temperatur anzeigt.

Durch Wahl genügend grosser unterer Gefässe kann die Genauigkeit des Apparates sehr weit getrieben werden. Allzu enge Kapillaren, in denen sich das Quecksilber nur schwer bewegt, sind nicht zu empfehlen. Mit der Zeit bedeckt sich die Oberfläche des Quecksilbers an

der Berührungsstelle mit dem Platindraht mit einem Oxydhäutchen, hervorgerufen durch den Öffnungsfunken. Nichtleitende Flüssigkeiten bieten keinen Schutz dagegen, werden vielmehr sämtlich zersetzt. Am einfachsten lässt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen Quecksilber aus der Kapillare austreten.

3) Die Landoltsche Pipette.

Zur Gewinnung einer Probe reiner Lösung ohne feste Bestandteile, wie auch ohne Kondensation oder Verdampfung von Wasser, bediente ich mich der mir gütigst von Herrn Geheimrat Landolt in Berlin angegebenen kleinen Pipette[1]) (Fig. 3). Die beiden Öffnungen oben und unten sind mittelst eingeschliffener Glashütchen verschliessbar. Man wägt die Pipette, saugt dann nach Entfernung der beiden Hütchen am oberen Ende mittelst eines Gummischlauches, während die Spitze der unteren Kapillare in die Lösung taucht. Bei Bestimmungen bei höherer Temperatur wird die Pipette zweckmässig etwas vorgewärmt, um Kondensation des Wasserdampfes zu umgehen. Man schliesst, wägt wieder und spült den Inhalt in ein Becherglas, nachdem man das eventuell bereits auskrystallisierte Salz durch Erwärmen wieder löst. Bei unseren Versuchen kam es auf die Bestimmung der drei Stoffe Kupfer, Kalium und Chlor an. Über die sehr bequeme titrimetrische Bestimmungsmethode verweise ich auf die eingangs zitierte Abhandlung.

Fig. 3.

Über die Einzelheiten bei den Löslichkeitsbestimmungen sei noch folgendes bemerkt. Es wurde jedesmal 2—3 Stunden gerührt, hierauf 10—15 Minuten absitzen gelassen. Die zu analysierende Menge wog durchschnittlich 2,5—3 g. Die Konstanz der Temperatur war überflüssig genau, sie betrug 0,1°—0,2°. Im allgemeinen erstrebte ich eine Genauigkeit von 1%. Parallelversuche durften von einander höchstens um 2% abweichen. Doch wurden ihrer nur wenige gemacht, weil die Löslichkeitskurven gewöhnlich selbst über die Richtigkeit der Bestimmung entscheiden konnten.

II. Resultate der Löslichkeitsbestimmungen.

In den weiter unten folgenden Tabellen sind die Löslichkeiten der hier auftretenden Systeme mitgeteilt. Betreffs des Verhältnisses zwi-

[1]) Von Geisslers Witwe, Berlin, zu beziehen.

schen Salz und Wasser wende ich die in neuerer Zeit besonders von Étard gepflogene Methode an, den Salzgehalt von 1 g Lösung, nicht auf 100 g H_2O (nach Gay-Lussac) anzugeben, einmal weil die Rechnung bequemer ist und weil sich zweitens die Löslichkeitskurven dann mehr geraden Linien nähern, als im ersten Falle. Der Grund hiervon liegt darin, dass die Löslichkeitskurven nach dem älteren Gay-Lussacschen Verfahren häufig konvex gegen die Temperaturaxe liegende Linien bildeten. Es ist einleuchtend, dass durch diese Umrechnung jene konvexe Form sich der einer Geraden nähern wird. Beispiel:

100 g H_2O lösen bei 3 gleich abstehenden Temperaturen 25, 40, 60 g Salz,
1 g Lösung enthält daher ca. $\frac{11}{56}$, $\frac{16}{56}$, $\frac{21}{56}$ g Salz.

Die ersten drei Punkte stellen eine konvexe, die letzten drei eine gerade Linie dar.

Abweichend von der gewöhnlichen Art ist in den Tabellen nicht das Gesamtgewicht des gelösten Körpers, also das Gewicht des gelösten $CuCl_2$ und KCl, sondern bloss das Gewicht des Chlors, sowohl des an Cu gebundenen (Cl_{Cu}), wie auch des an K gebundenen (Cl_K) angeführt worden. Hierdurch schien mir eine noch grössere Übersichtlichkeit erzielt worden zu sein, wie denn auch die Chlormengen direkt vergleichbare stöchiometrische Quantitäten vorstellen.

Tabelle 1.

Löslichkeit von $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O + KCl$.

Temp.	Gesamtchlor in 1 g der Lösung	Cl_{Cu}	Cl_K
39·4°	0·227 g; 0·226 g [1])	0·120 g	0·107 g
49·9°	0·244 g; 0·248	0·129	0·115
60·4°	0·267	0·142	0·125
68·4°	0·284	—	—
79·1°	0·310	0·168	0·142
90·5°	0·342	0·188	0·154

Tabelle 2.

Löslichkeit von $CuCl_2$, $KCl + KCl$.

93·7°	0·350 g; 0·350 g	0·194 g	0·156 g
98·8°	0·358	0·197	0·162

Tabelle 3.

Löslichkeit von $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O + CuCl_2$, $2H_2O$.

0°	0·235 g	0·214 g	0·021 g
39·6°	0·281	0·232	0·049
50·1°	0·292; 0·295	0·233	0·059
52·9°	0·303; 0·301	0·241	0·062
56·2°	0·307; 0·307	—	—

[1]) Die zweiten Zahlen sind Parallelversuche.

Tabelle 4.

Löslichkeit von $CuCl_2$, $KCl + CuCl_2$, $2H_2O$.

Temp.	Gesamtchlor in 1 g der Lösung	Cl_{Cu}	Cl_K
54·8°	0·310 g	—	—
60·2°	0·312; 0·311	0·246 g	0·066 g
64·3°	0·316	—	—
72·6°	0·318; 0·323	0·255	0·063

Die Genauigkeit der Bestimmungen in Tab. 3 und 4 wurde dadurch beeinträchtigt, dass das Kuprichlorid bei höheren Temperaturen, namentlich nach längerem Erhitzen, ein Präcipitat, wahrscheinlich Oxychlorid, ausschied, welches ich nicht in Rechnung zog. Doch war die Menge so gering, dass sie die erlaubten Fehlergrenzen nicht überstieg.[1])

Anhangsweise gebe ich noch die Löslichkeitsbestimmungen in der gebräuchlicheren Weise wieder.

In der zweiten und dritten Kolumne stehen die molekularen Mengen, welche von 100 Molekülen H_2O bei der beigeschriebenen Temperatur gelöst werden.

1. $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O + KCl$.

Temperatur	Mol. $CuCl_2$	Mol. KCl
39·4°	5·56	9·93
49·9°	6·39	11·4
60·4°	7·71	13·6
79·1°	11·1	18·8
90·5°	14·9	24·4

2. $CuCl_2$, $KCl + KCl$.

93·7°	16·2	26·0
88·8°	17·5	28·7

3. $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O + CuCl_2$, $2H_2O$.

0°	9·84	1·94
39·6°	12·9	5·44
50·1°	13·7	6·90
52·9°	14·8	7·63

4. $CuCl_2$, $KCl + CuCl_2$, $2H_2O$.

60·2°	15·8	8·49
72·6°	16·8	8·35

5. $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O + CuCl_2$, KCl.[2])

64·2°	14·9	11·6

6. $CuCl_2$, KCl.[2])

72·5°	14·8	15·0

[1]) Die Cl_K Werte in der Tabelle 3 und 4 sind so klein, dass sie auf keine so grosse Sicherheit Anspruch erheben können.

[2]) Über diese Systeme vergl. das Folgende.

III. Diskussion der Löslichkeitskurven.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen sind in den Figuren 4 bis 6 graphisch dargestellt.

In sämtlichen Figuren bezieht sich:

Kurve	I	auf das System	$CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O + KCl$.
„	II	„ „ „	$CuCl_2$, $KCl + KCl$.
„	III	„ „ „	$CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O + CuCl_2$, $2H_2O$.
„	IV	„ „ „	$CuCl_2$, $KCl + CuCl_2$, $2H_2O$.
„	V	„ „ „	$CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O + CuCl_2$, KCl.
„	VI	„ „ „	$CuCl_2$, KCl.

(Die beiden Kurven V und VI werden erst später besprochen.)

In allen Figuren ist als Abscisse die Temperatur gewählt, die Ordinate jedoch stellt dar:

In Fig. 4: Gesamtchlorgehalt in 1 g der gesättigten Lösung.

In Fig. 5: Das Verhältnis von $\frac{Cl_K}{Cl_{Cu}}$ (oder was dasselbe bedeutet $\frac{1}{2}\frac{KCl}{CuCl_2}$). Hierbei ist die an Kupfer gebundene Chlormenge willkürlich = 250 gesetzt, das Chlor an Kalium gebunden, darauf umgerechnet und als Ordinate aufgetragen. Dieselbe giebt daher das Verhältnis der Kaliumchloridmolekel zu den Cuprichloridmolekeln in der Lösung an.

In Fig. 6: Die obere Hälfte enthält als Ordinate die Menge von Cl_K in 1 g Lösung, die untere die von Cl_{Cu}.

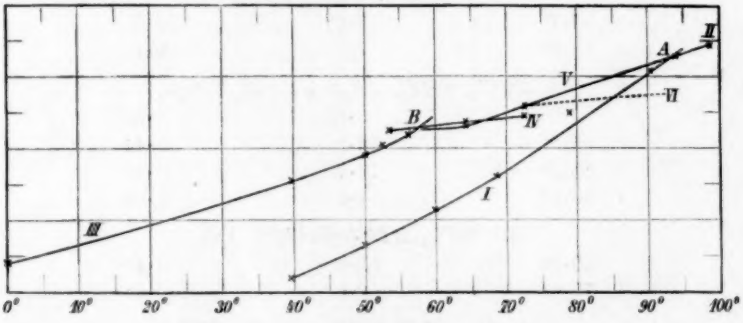


Fig. 4 ($Cl_K + Cl_{Cu}$ in 1 g Lösung).

1. Der Anblick der Kurven bestätigt zunächst aufs neue den fundamentalen Satz, dass jedem Körper oder System von Körpern eine eigene Löslichkeitskurve zukommt. Alle diese Lösungen enthalten dieselben Stoffe, nämlich $CuCl_2$ und KCl gelöst, doch sind Richtung und Lage bei jeder einzelnen verschieden. Von einer gesättigten Lösung

kann daher nur in Bezug auf ein mit ihr in Berührung befindliches System von festen Körpern gesprochen werden.[1]) Solange die am Boden liegenden Körper keine „Umwandlung" erleiden, zeigt die die Lösung derselben repräsentierende Kurve derselben immer den nämlichen Verlauf und lässt keine Richtungsänderung erkennen. Tritt eine solche irgendwo in dem Kurvenbilde hervor, so darf mit Sicherheit auf eine irgendwie geartete „Umwandlung"[2]) der am Boden befindlichen Körper geschlossen werden.

2. Die Kurven I $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O + KCl$ und II $CuCl_2$, $KCl + KCl$ schneiden sich bei circa 92°, III $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + CuCl_2, 2H_2O$ und IV $CuCl_2, KCl + CuCl_2, 2H_2O$ bei circa 57°. Hier wird also nach Fig. 4 der Gesamtchlorgehalt, nach Fig. 5. das Verhältnis der einzelnen Chloride zu einander gleich, d. h. die Lösungen haben bei 92° dieselbe Zusammensetzung, sei es, dass man von Kurve I oder II und bei 57° sei es, dass man von III oder IV ausgegangen ist.

Diese Schnittpunkte fallen genügend mit den eingangs erwähnten Umwandlungstemperaturen zusammen, sodass wir den Satz aussprechen können: „Bei der Umwandlungstemperatur werden die Löslichkeiten der beiden ebenda ineinander übergehenden Systeme gleich".[3])

Dieser Satz ist gewissermassen axiomatisch einleuchtend. Bei der Umwandlungstemperatnr sind die kondensierten Systeme (d. h. die am Boden liegenden festen Körper) miteinander und wie bei jeder andern Temperatur mit ihren gesättigten Lösungen im Gleichgewicht. Daher müssen sich auch die beiden gesättigten Lösungen miteinander im Gleichgewicht befinden, was nur möglich ist, wenn sie gleiche Zusammensetzung haben.

3. Wir können obigen Satz noch verallgemeinern. Die beiden Lösungen enthalten bei der Umwandlungstemperatur nicht nur gleiche Mengen der gelösten Körper, sie sind vielmehr in jeder Beziehung identisch. Nachgewiesen ist dies bisher, ausser in Bezug auf die Löslichkeit, nur noch für die Maximaltension: Die beiden Lösungen haben bei der Umwandlungstemperatur die gleiche Maximaltension. (Mit diesem Satze werden wir uns weiter unten noch eingehender beschäftigen.) Bei

[1]) Über die bisher bekannten verschiedenen Arten solcher Umwandlungen vergl. diese Zeitschrift **3**, 336.

[2]) Dieser Satz scheint zuerst von Kopp (Liebigs Ann. **34**, 260. 1840) und von Löwel erkannt zu sein und ist hernach von Ostwald mit grosser Klarheit ausgesprochen worden. Lehrbuch I, 376.

[3]) Diesen Satz verdanken wir Ostwald (Lehrbuch II, 739) und van't Hoff (van't Hoff und van Deventer: Diese Zeitschrift **1**, 178).

den bekannten engen Beziehungen zwischen Tension und den Zuständen der gelösten Körper könnte auch schon hieraus auf die völlige Identität der beiden Lösungen geschlossen werden. Es liegen bisher noch keine Versuche darüber vor, ob auch die sonstigen Eigenschaften der Lösungen für diesen Punkt die gleichen werden. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass, wenn man alle sonstigen Eigenschaften der Lösungen, wie spezifisches Volumen, Refraktionsäquivalent, Zähigkeit, Leitungsvermögen etc. als Funktionen der Temperatur graphisch darstellen würde, alle diese Kurven sich im Umwandlungspunkte vereinigen würden.

Erwähnung verdient vielleicht noch, dass die Leitfähigkeit bei der Bequemlichkeit ihrer Bestimmung wohl auch praktisch zur Ermittlung der Umwandlungstemperaturen herangezogen werden könnte.

4. Bei der Umwandlungstemperatur ändern die Löslichkeitskurven ihre Richtung, sie werden steiler oder gegen die Abscissenaxe geneigter, d. h. es findet ein plötzliches Wachsen oder Abnehmen der Löslichkeitszunahme mit der Temperatur statt. In unserem Fall zeigen die Kurven II und IV eine Abnahme der Quotienten $\frac{\text{Löslichkeitszunahme}}{\text{Temperaturzunahme}} = \frac{\partial C}{\partial t}$ (wo C die Konzentration), was mit der die Bildung von II und IV begleitenden Wärmeabsorption in Verbindung steht. Für einfachere Fälle — wenn bloss ein Körper in Lösung geht — hat Le Chatelier[1]) die Richtungsänderung der Kurven bei der Umwandlung abgeleitet. Der Besprechung unseres komplizierteren Falles müssen noch einige andere Bemerkungen vorangehen, wir lassen letztere daher erst später folgen.

5. Die Schnittpunkte der Kurven geben zugleich die Grenzen der Stabilität der Systeme an. System I $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O, + KCl$ ist bis 92° stabil, darüber hinaus verwandeln sich die am Boden liegenden Körper allmählig in System II $CuCl_2, KCl + KCl$. Geht diese Umwandlung nur langsam vor sich, so nimmt inzwischen die Lösung von dem noch unveränderten System I nach Massgabe der Temperaturerhöhung neue Substanz auf, und wenn die eintretende Umwandlung so langsam vor sich geht, dass sie auf die Sättigung der Lösung ohne Einfluss bleibt, so wird in letzterer der Gehalt an System I einfach durch die Verlängerung der Kurve I (Fig. 4) über den Schnittpunkt mit II hinaus bis zur Temperatur, bei der wir operieren, gegeben sein. Offenbar ist dann die Konzentration der Lösung grösser als in Kurve II bei derselben Temperatur. Die Lösung ist in Bezug auf I „übersättigt" Sie ist instabil, denn in demselben Masse als das auf dem Boden lie-

[1]) Le Chatelier, Comptes rendus **100**, 55.

gende System I in System II übergeht, sinkt auch der Punkt senkrecht von Kurve I auf Kurve II herab, um dieselbe bei vollständiger Umwandlung zu erreichen.

Diesen oberen, den sogenannten „instabilen Teil" der Kurve zu realisieren, ist zur genauen Kenntnis der Schnittpunkte sehr wertvoll. Es ist aber hier nicht leicht, instabile Punkte zu bestimmen, weil die Sättigung mehr Zeit erfordert, als die völlige Umwandlung. Nur für die Kure IV war bei der Temperatur 54,8° eine Löslichkeitsbestimmung nach eingetretener Sättigung möglich, wiewohl das am Boden liegende System $CuCl_2, KCl + CuCl_2, 2H_2O$ erst bei 57° stabil wird. Dieselbe ergab (Tab. 4) 0,310 g *Cl*, auf 1 g Lösung. Man ersieht beim Vergleiche dieser Angabe mit derjenigen für die Kurve III bei 56,2°, welche 0,307 g ergab, dass ersterer Punkt, wiewohl bei niederer Temperatur (54,8° gegen 57°), doch höher liegt, also einer stärkeren Konzentration entspricht.[1])

---

6. Nachdem wir nun die beiden Schnittpunkte berührt haben, wollen wir nun etwas näher auf die einzelnen Kurven eingehen. Zu diesem Zwecke wird sich Fig. 5 wegen ihrer grösseren Übersichtlichkeit besser empfehlen als Fig. 4, wiewohl den Ordinaten eine etwas abstrakte Einheit, nämlich das Verhältnis $\frac{Cl_K}{Cl_{Cu}}$ zu Grunde liegt.

Was zunächst Kurve I $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + KCl$ anbelangt, so habe ich ihre Existenzgrenzen bei Temperaturabnahme nicht näher untersucht. Einige Bestimmungen lassen vermuten, dass bei 0° ein noch mehr hydratisches Salz existiert, doch soll diese Mitteilung mit Reserve gemacht sein. Von 40° an verläuft die Kurve kontinuierlich bis 92°, wo sie in die des $CuCl_2, KCl + KCl$ übergeht.

Im Punkte 92° trifft nun noch eine dritte Kurve V ein. Sie entspricht dem System, bestehend aus beiden Doppelsalzen $CuCl_2, 2KCl$, $2H_2O + CuCl_2, KCl$. Die Existenz dieser beiden letzteren nebeneinander bedeutet nicht etwa einen Widerspruch gegen das Gesetz von der Unverträglichkeit kondensierter Systeme, da hier das Kupribikaliumchlorid nicht mit seinen sämtlichen Umwandlungsprodukten in Berührung ist, es fehlt das *KCl*.

Gesetzt, wir befänden uns jetzt auf Kurve II ($CuCl_2, KCl + KCl$) und erniedrigten die Temperatur. Bei 92° angekommen, hört für das Kupri-

---

[1]) Vergl. Fig. 7 und 8, wo mehrere von Bakhuis Roozeboom beim Astrakanit realisirte labile Kurvenstücke auftreten.

kaliumchlorid die Möglichkeit auf, neben KCl und H_2O zu bestehen. Es verschwindet also, indem es sich mit KCl verbindet. Ist ein Überschuss von KCl vorhanden, so wird alles Cuprikaliumchlorid in Cuprikaliumchlorid übergehen, wir werden uns auf Kurve I befinden. Ist

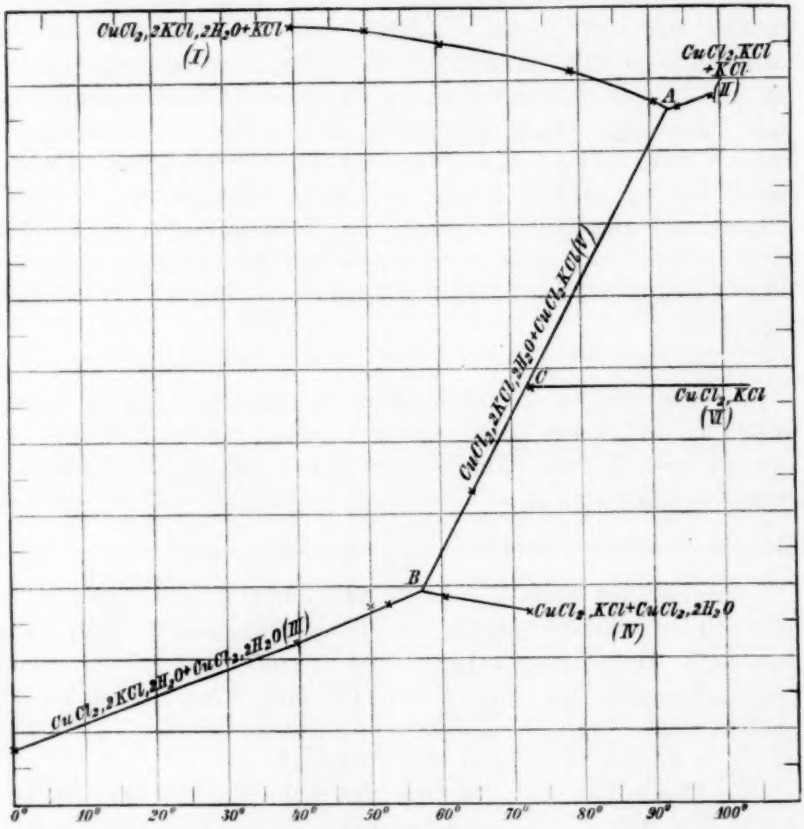


Fig. 5: $\frac{Cl_K}{Cl_{Cu}}$ (siehe S. 102).

dagegen das braune Doppelsalz im Überschuss, so wird KCl verschwinden, es resultiert $CuCl_2, 2\,KCl, 2\,H_2O + CuCl_2, KCl$, wir sind auf Kurve V.

Die Existenz dieser Kurve lässt sich auch an einem anderen Punkte voraussehen. Kurve III ($CuCl_2, 2\,KCl, 2\,H_2O + CuCl_2, 2\,H_2O$) geht gegen 57° in Kurve IV ($CuCl_2, KCl + CuCl_2, 2\,H_2O$) über, wenn Überschuss von $CuCl_2, 2\,H_2O$ vorhanden ist. Es muss aber Kurve III in Kurve V (beide Doppelsalze) übergehen, wenn überschüssiges Cupri-

bikaliumchlorid am Boden liegt. Dann wird das von ihm abgespaltene Kaliumchlorid alles $CuCl_2, 2H_2O$ in $CuCl_2, KCl$ verwandeln, und ein Rest $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O$ wird zurückbleiben.

Demnach erstreckt sich Kurve V zwischen den beiden Schnittpunkten *A* und *B*. Zur Bestätigung begnügte ich mich mit einer einzigen Bestimmung.

Löslichkeit von $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + CuCl_2, KCl$.

Temp.	Gesamtchlor	Cl_{Cu}	Cl_K
64·2°	0·314	0·226	0·088

Aus Fig. 5 ist ersichtlich, dass dieser Punkt in guter Übereinstimmung thatsächlich in die Verbindungslinie 92°—57° *(A B)* fällt.

IV. Über das Umwandlungsintervall bei den Doppelsalzen.

An die Kurve V setzt sich bei 72° (bei C) die Kurve VI an (Fig. 5). Sie entspricht dem Doppelsalze $CuCl_2, KCl$ allein.[1]) Dieser Körper entsteht unseren früheren Gleichungen (S. 98) gemäss schon bei 57°. Hier tritt er in Verbindung mit Lösung allein erst bei 72,0° auf. Die nähere Besprechung ist von Interesse, da aber unser Fall (wegen Existenz zweier Doppelsalze) etwas komplizierter ist, glaube ich ein etwas einfacheres Beispiel zur Erläuterung heranziehen zu sollen (wo nur ein einziges Doppelsalz auftritt). Magnesiumsulfat und Natriumsulfat verbinden sich gegen 22° zu Astrakanit. (Ich lasse hier das Krystallwasser weg, da dasselbe für meine Betrachtung zunächst ohne Belang ist.) Im festen Zustande ist also der Astrakanit auch in Berührung mit Wasser oberhalb 22° existenzfähig. Dennoch scheidet dasselbe bei dieser Temperatur in Berührung mit Lösung Na_2SO_4 aus, und die Lösung enthält daher relativ mehr $MgSO_4$ als der Astrakanitformel entspricht. Diese Eigentümlichkeit bewahrt das Doppelsalz bis gegen 25°. Bei dieser Temperatur zeigt auch die Lösung des Astrakanits die Zusammensetzung desselben, es findet also ein gewisser Übergang statt, indem der Astrakanit immer weniger und bei 25° gar kein Na_2SO_4 mehr ausscheidet. Wir können daher mit Recht von einem „Umwandlungsintervall" des Astrakanits in Berührung mit Wasser sprechen, welches begrenzt wird einerseits von der Umwandlungstemperatur, andrerseits von derjenigen, bei der das Wasser keine zersetzende Wirkung auf das Doppelsalz mehr ausübt.

[1]) In Figur 4 ist diese Kurve deshalb nur angedeutet, weil weitere Punkte desselben nicht bestimmt worden sind. Für diese (oder eine ganz benachbarte) Lage sprechen übrigens mehrere Gründe.

Es lässt sich nun beweisen, dass für jedes Doppelsalz ein „Umwandlungsintervall“ existieren muss, vorausgesetzt, dass es überhaupt eine Temperatur giebt, bei der die beiden Einzelsalze unverändert nebeneinander befindlich sein können. Zu diesem Zwecke gehen wir von dem Postulat aus, dass in Lösungen alles kontinuirlich verläuft. Im Gegensatz zu festen Körpern, bei denen eine Erhöhung um ein Temperatur- oder Druckdifferential eine vollständige Umwandlung des Systems bewirken kann, wird in einer Lösung dadurch auch nur eine unendlich kleine Veränderung jeder beliebigen Eigenschaft erzielt werden.[1]) Wir bringen nun 1 Moleküle $MgSO_4$ und 1 Molekül Na_2SO_4 in Lösung (bei Überschuss beider Salze). Unterhalb 22° werden die beiden Körper jeder für sich in Lösung gehen und zwar wird ihre Löslichkeit im allgemeinen eine verschiedene sein. Denn die Löslichkeit eines Salzes ist vom äusseren Druck abhängig und zwar in einer bereits erkannten[2]) und gesetzmässigen Weise. Es wird sich also auch die Löslichkeit der beiden Salze für eine beliebige Temperatur (22°) mit dem Drucke verschieden ändern, und wir dürfen ganz allgemein schliessen, dass bei unseren zufälligen Versuchsbedingungen (Druck = 1 Atm.) verschiedene Molekelmengen der einzelnen Salze in der gesättigten Lösung vorhanden sind. Wir erwärmen nun die gesättigte Lösung samt den am Boden liegenden Einzelsalzen etwas über 22°. Am Boden liegt nun Astrakanit. Soll nunmehr auch die Lösung die Zusammensetzung des Doppelsalzes haben, so muss ersichtlicherweise eine Diskontinuität in der Löslichkeitskurve (des einen Salzes wenigstens) eingetreten sein. Denn bei 22° waren x Mol. $MgSO_4$ und y Mol. Na_2SO_4 in 1 g der Lösung, also können bei $(22° + dT)$ nicht gleiche Molekelmengen der beiden Salze, ohne Diskontinuität vorauszusetzen, in der Lösung befindlich sein. Damit also die Kurve kontinuierlich verlaufe, muss sich auch jetzt noch eines der beiden Salze ausscheiden (und zwar Na_2SO_4, weil $y < x$).

Es entsteht nun die Frage, ob in allen Fällen das Umwandlungsintervall seine obere Grenze erreichen wird, d. h. ob es auch immer eine Temperatur giebt, bei der das Doppelsalz allein von Wasser nicht zersetzt wird.

Es ist einleuchtend, dass diese obere Grenze erreicht ist, wenn bei dieser Temperatur die Lösung des Doppelsalzes + einem Einzelsalze die

---

[1]) Ausgenommen ist nur der Fall, wenn dadurch eine neue, mit der ersteren nicht mischbare Flüssigkeit auftritt. S. Bakhuis Roozeboom. Récueil 8.

[2]) F. Braun, Wied. Ann. 30, 250 (1887).

Zusammensetzung des Doppelsalzes selbst hat, in unserem Beispiele, wenn die Lösung von Astrakanit + Na_2SO_4 die des Astrakanits besitzt. Denn dann kann offenbar der Astrakanit mit Wasser zusammengebracht kein Na_2SO_4 ausscheiden. Denn dadurch würde die Lösung weniger Na_2SO_4 enthalten, als unserer Voraussetzung entspricht.

Das Eintreffen dieses Punktes wird verhindert, wenn während des Umwandlungsintervalls neue Umwandlungen des Doppelsalzes oder der einen ausgeschiedenen Komponente die betreffenden Systeme gänzlich verändern.

Unter welchen Umständen kann das Umwandlungsintervall $= 0$ werden? Mit anderen Worten, in welchem Falle wird das Doppelsalz unmittelbar nach der Umwandlungstemperatur in Berührung mit Wasser unzersetzt bleiben?

Unter Annahme des obigen Postulats ist die Antwort eine einfache. Die Bedingung ist die, dass die beiden Einzelsalze bei der Umwandlungstemperatur gleich stark gelöst werden, resp. genau in jenem molekularen Verhältnis sich lösen, in welchem sie zum Doppelsalze zusammengesetzt sind. Dann und nur dann kann das Doppelsalz ohne Diskontinuität in der Lösung unmittelbar nach seiner Entstehung in Berührung mit Wasser unzersetzt existieren, und es wird kein Umwandlungsintervall existieren.

Anmerkung. Dieser Fall scheint bei der Bildung des Natriumammoniumracemats aus den beiden Tartraten verwirklicht zu werden. Die beiden rechts und links drehenden Doppeltartrate sind einander in jeder Beziehung sehr ähnlich. Wahrscheinlich sind daher bei ihnen unter allen Drucken gleiche Löslichkeiten vorhanden, was, wie wir oben sahen, für das Doppelsalz eine Umwandlungstemperatur $= 0$ bedingt.

Die obigen Betrachtungen berechtigen uns, wie ich glaube, zu folgenden Schlüssen:

1) Es existiert für jedes Doppelsalz ein Umwandlungsintervall, dessen obere Grenze jedoch nicht immer erreicht werden kann.

2) Das Umwandlungsintervall ist eine Funktion des äusseren Druckes.

Hieran knüpfen sich weitere Fragen, namentlich die nach jenem Drucke, bei welchem das Umwandlungsintervall gerade verschwindet. Ich gehe hierauf nicht näher ein, weil die Besprechung nicht streng zu unserem Thema gehört.

Wir können nun die beim Astrakanit gemachten Bemerkungen ohne weiteres auf unseren Fall übertragen. Es treten nämlich in unseren Versuchen zwei Umwandlungsintervalle auf.

A. Der Körper $CuCl_2$, KCl bildet sich aus zwei anderen: $CuCl_2$, $2KCl + CuCl_2$ (wenn wir wieder das Krystallwasser weglassen). Damit $CuCl_2$, KCl unmittelbar nach der Umwandlungstemperatur bei Berührung mit Wasser unzersetzt bleibe, müsste beim System III ($CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O + CuCl_2$, $2H_2O$) das Verhältnis $\frac{KCl}{CuCl_2}$ gegen 1 konvergieren, wenn wir uns 57° von unten auf nähern. Wie nach den obigen Bemerkungen über unseren zufälligen Versuchsdruck von einer Atmosphäre erwartet werden darf und auch aus Tabelle 3 hervorgeht, ist dies keineswegs der Fall. Die Lösung ist weit reicher an $CuCl_2$. Wenn wir daher das reine Doppelsalz $CuCl_2$, KCl bei 57° mit Wasser in Berührung bringen, so muss die Lösung reicher werden an $CuCl_2$, was nur geschehen kann, indem $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$ sich ausscheidet. KCl kann sicht nicht ausscheiden, es ist bis 92° mit $CuCl_2$, KCl inkompatibel. Als in der That Cuprikaliumchlorid mit Wasser von 64° längere Zeit umgerührt wurde, schieden sich Krystalle von Cupribikaliumchlorid aus.

Die Kurve VI ($CuCl_2$, KCl) wird nach den früheren Auseinandersetzungen erst dann existenzfähig sein, wenn das Umwandlungsintervall überschritten ist, d. h. wenn die Lösung vom Doppelsalz + der einen Komponente, hier $CuCl_2$, $KCl + CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$, die Zusammensetzung des Doppelsalzes besitzt. In Figur 5 liegt dieser Punkt der Kurve V bei 72°. Dort schneidet die Kurve nämlich die Ordinate $y = 125$ mm, welche Cl_K vorstellt, während $Cl_{Cu} = 250$ mm gesetzt ist. Dicht daneben bei 72,5° konnte bereits eine Löslichkeitsbestimmung mit dem reinen Doppelsalze $CuCl_2$, KCl ausgeführt werden.

Löslichkeit von $CuCl_2$, KCl.

Temp.	Gesamtchlor	Cl_{Cu}	Cl_K
72·5°	0·324 g	0·217 g	0·107 g

B. Die Körper $CuCl_2$, $KCl + KCl$ verbinden sich bei 92° nebst zwei Mol. H_2O zu $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$. Es ist nach dem vorigen klar, dass das Cupribikaliumchlorid dicht bei der Umwandlungstemperatur nur dann unzersetzt in Berührung mit Wasser existieren könnte, wenn die Lösung von System II ($CuCl_2$, $KCl + KCl$) bei 92° 2 Mol. KCl auf 1 Mol. $CuCl_2$ aufwiese. Wie theoretisch vorauszusehen und auch aus Tabelle 2 hervorgeht, ist dies jedoch nicht der Fall, es fehlt vielmehr KCl. Daraus ist also zu schliessen, dass $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$ unterhalb 92° mit Wasser zusammengebracht eine KCl-ärmere Lösung geben, d. h. KCl ausscheiden wird. Das Umwandlungsintervall für

$CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$ beginnt mithin bei 92° und setzt sich nach unten fort. Die obere Grenze für dasselbe wird erreicht sein, wenn eine Lösung von dem Gehalt 1 Mol. $CuCl_2$ auf 2 Mol. KCl bei Berührung mit festem $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$ und KCl entstanden ist.

In der That haben wir nun beobachtet, dass in dem ganzen von uns untersuchten Temperaturintervalle reines Cupribikaliumchlorid bei Berührung mit Wasser Kaliumchlorid ausschied. Es ist daher gleichgültig, ob man eine gesättigte Lösung von $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$ oder von demselben $+ KCl$ herstellen will. Daraus erklärt sich auch, warum wir anfangs von der Umwandlung 1

$$CuCl_2,\ 2KCl,\ 2H_2O = CuCl_2,\ KCl + KCl + 2H_2O \quad \ldots \quad (1)$$

sprachen, das System (I) aber immer mit $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O + KCl$ bezeichneten.

Folgende kleine Tabelle lässt erkennen, dass das Umwandlungsintervall des $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$ einer oberen Grenze zustrebt.

Verhältnis von $KCl : CuCl_2$.

Temperatur	Auf 100 Mol. $CuCl_2$ kommen
90·5°	162·2 Mol. KCl
79·1°	169·4 „ „
60·4°	175·8 „ „
49·9°	178·4 „ „
39·4°	179·8 „ „

Um eine reine Lösung von $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$ zu ermöglichen, mussten auf 100 Mol. $CuCl_2$ 200 Mol. KCl in der Lösung vorhanden sein. Es liess sich erwarten, dass bei noch niedrigeren Temperaturen relativ noch mehr KCl in Lösung gehen würde. Einige Versuche bei 0° haben jedoch zu keinem bestimmten Resultate geführt, so dass es vorläufig eine offene Frage bleibt, ob unter unserem Druck eine blosse Lösung von $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$ existieren kann. Die eingangs erwähnten Umwandlungsgleichungen

$$CuCl_2,\ 2KCl,\ 2H_2O = CuCl_2,\ KCl + KCl + H_2O \quad \ldots \quad (1)$$
$$CuCl_2,\ 2KCl,\ 2H_2O + CuCl_2,\ 2H_2O = 2\,CuCl_2,\ KCl + 4H_2O \quad \ldots \quad (2)$$

bedürfen nunmehr gewissermassen einer Berichtigung.

Wir sahen, dass ein Doppelsalz, welches aus einer Lösung entsteht, im allgemeinen einen Bestandteil ausscheidet. Nun giebt es eine grosse Klasse von Doppelsalzen, die gar nicht anders als in Gegenwart einer Lösung gebildet werden können, nämlich alle diejenigen, welche sich aus den Bestandteilen unter Wasserabspaltung oder Wasseraufnahme [1])

[1]) Vergl. den Zusatz weiter unten.

bilden. In den gewöhnlichen Umwandlungsgleichungen solcher Doppelsalze, wie z. B. in den beiden obigen, ist jene sekundäre Wirkung der Lösung nicht in Erwägung gezogen. Berücksichtigt man sie, so könnte man eigentlich erst ausserhalb des Umwandlungsintervalls reines Doppelsalz ohne Beimengung gewinnen. Nun braucht aber jenes Intervall keine obere Grenze zu haben, oder dieselbe mag auch bei praktisch unbrauchbaren hohen oder tiefen Temperaturen liegen. Dennoch gelingt es, an irgend einem Punkte innerhalb des Umwandlungsintervalls das Doppelsalz rein darzustellen, wenn man nur die Zusammensetzung der gesättigten Lösung bei der betreffenden Temperatur kennt. Man wählt nämlich das Verhältnis der Komponenten zum Wasser so, dass die entstehende Lösung am ausgeschiedenen Bestandteil gerade gesättigt ist, während von ihm selbst nur beliebig wenig am Boden liegt. Z. B. geben 1 Mol. $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O$ + 1 Mol. $CuCl_2, 2H_2O$ bei 57° $CuCl_2, KCl$ + $CuCl_2, 2H_2O$ im festen Zustande, sowie eine Lösung von bestimmter Zusammensetzung. Bei Kenntnis derselben weiss man auch, wieviel von den beiden Salzen am Boden befindlich ist. Man kann sich nun das feste Cuprichlorid bis auf einen beliebig kleinen Rest wegdenken, so dass praktisch reines Cuprikaliumchlorid in Berührung mit Lösung ist. Die drei Körper $CuCl_2, KCl, H_2O$ stehen nun in einem ganz bestimmten Verhältnis. Bringen wir sie daher in demselben zusammen, so werden wir reines Doppelsalz neben Lösung erhalten. Ich will zur Erläuterung das Beispiel ausführlicher ausrechnen.

Aus Tab. 3 und 4 finden wir durch Interpolation, dass 1 Mol. H_2O bei 57° [also der Umwandlungstemperatur] enthält: 0·155 Mol. $CuCl_2$ und 0·084 Mol. KCl. Wir suchen nun die 3 Koeffizienten a, b, c der Gleichung

$$\text{a. } CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + \text{b. } CuCl_2, 2H_2O = \text{c. } CuCl_2, KCl + (2a + 2b)H_2O.$$

Zur Auflösung haben wir folgende Bedingungen:

$$a + b = c + (2a + 2b)\ 0{\cdot}155 \text{ in Bezug auf } CuCl_2$$
$$2a \quad = c + (2a + 2b)\ 0{\cdot}084 \text{ „ „ „ } KCl.$$

Eliminieren wir c, so folgt $b = 1{\cdot}331a$. Man muss demnach auf je 1 Mol. $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O$ 1·331 Mol. $CuCl_2, 2H_2O$ nehmen, um (bei 57°) reines $CuCl_2, KCl$ am Boden der gesättigten Lösung zu erhalten. Die Gleichung lautet nun

$$1\,CuCl_2,\ 2KCl,\ 2H_2O + 1{\cdot}331\ CuCl_2,\ 2H_2O =$$
$$1{\cdot}608\ CuCl_2,\ KCl + 4{\cdot}662\ H_2O\ \left(\text{enthaltend } \begin{matrix} 0{\cdot}223\ CuCl_2 \\ 0{\cdot}282\ KCl \end{matrix}\right).$$

Ein wenig anders gestaltet sich die Sache beim zweiten Doppelsalze $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O$. Da sich dasselbe aus seinen Komponenten

$CuCl_2$, KCl und KCl unter Wasseraufnahme bildet, so kann schon während des Umwandlungsintervalls reines Doppelsalz entstehen, wenn nämlich das Wasser der Lösung gerade zur Krystallwasserbildung aufgebraucht wird. Bringt man beispielsweise 1 Mol. $CuCl_2$, KCl, 1 Mol. KCl und 2 Mol. H_2O zusammen, so wird unterhalb 92° die Lösung zum festen Cupribikaliumchlorid gestehen. Will man solches in Gegenwart von Lösung erhalten, so muss man wieder die Zusammensetzung derselben, z. B. bei 92°, berücksichtigen. 1 Mol. H_2O enthält 0·158 Mol. $CuCl_2$ und 0·252 Mol. KCl. In diesem Verhältnis muss daher der Überschuss der drei Körper über eine sonst beliebige Menge von m ($CuCl_2 + KCl + 2H_2O$) Molekeln stehen, um reines $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$ + Lösung zu ermöglichen. Es geht daraus hervor, dass die Kenntnis der Löslichkeiten von praktischem Interesse ist, wenn es sich darum handelt, reine Doppelsalze herzustellen.

V. Die Rüdorff'schen Versuche über die Löslichkeit von Salzgemischen.

Die Resultate des vorigen Kapitels gestatten eine Reihe von Anwendungen auf die Lehre von den Doppelsalzen. An dieser Stelle will ich mich mit einer einzigen begnügen, um eine Frage zu beleuchten, welche auch in einer anderen Beziehung durch die vorliegenden Versuche berührt wird.

Bekanntlich hat Rüdorff[1]) Versuche über die gemeinschaftliche Löslichkeit von Salzen mit gleicher Säure oder gleicher Basis ausgeführt. Man könnte solche Salze als „gleichjonig" bezeichnen. Die Versuchsmethode war folgende. Es wurde eine relativ geringe Menge Wasser mit einem grossen Überschuss beider Salze behandelt (Lösung I). Von der so erhaltenen (abfiltrierten) Flüssigkeit wurde je eine Portion mit einem Überschuss der beiden Einzelsalze behandelt. Dadurch entstanden zwei neue Lösungen II und III. Rüdorff unterschied nur zwei Fälle. Entweder waren die drei Lösungen I, II, III einander gleich oder untereinander verschieden, wobei meistens II oder III gleiche Zusammensetzung mit I hatte. Da also im letzteren Falle die Lösung I durch weiteres Behandeln mit einem der Salze, aus dem sie entstanden war, eine neue Lösung gab, so schloss Rüdorff, dass die Lösung I überhaupt keinem definitven Gleichgewichte entspräche.

Zunächst ist es einleuchtend, wann der erste Fall Rüdorffs eintreten muss. Wenn die Einzelsalze bei der Versuchstemperatur keine

[1]) Rüdorff, Berliner akad. Berichte 1885, 355; auch Wied. Ann. **25**, 626.

Verbindung miteinander eingehen, so werden bei einer gesättigten Lösung beide Einzelsalze getrennt am Boden liegen. Es ist demnach klar, dass weitere Behandlung der Lösung mit denselben erstere sich nicht zu ändern vermag. Beispiele bei Rüdorff: $Pb(NO_3)_2 + NaNO_3$; $CuCl_2, 2H_2O + NaCl$.

Ganz anders aber ist es, wenn die beiden Salze ein Doppelsalz bilden. Dann wird durch Behandeln derselben in beliebigen, von einander verschiedenen Mengen mit einer relativ geringen Menge Wasser eine an Doppelsalz AB, sowie an Salz A gesättigte Lösung entstehen. Der Irrtum Rüdorffs besteht nun in der Voraussetzung, dass die Lösung gesättigt sei in Bezug auf die Einzelsalze A und B. Dies ist aber nicht der Fall und ein Zusatz von B verändert die Lösung gerade so, wie der eines gleichjonigen Salzes C oder D. Dieselbe ist aber nur an AB und A gesättigt und nur neue Behandlung mit diesen Körpern vermag nichts an der Zusammensetzung derselben zu ändern.

So wurden von Rüdorff 110 g $AgNO_3$ und 20 g KNO_3 in 300 ccm H_2O gelöst (Lösung I), dann je eine Portion der Lösung mit $AgNO_3$ und KNO_3 behandelt (Lösungen II und III). Die Zusammensetzungen waren:

I.	65·1 g $AgNO_3$	und	8·5 g	KNO_3
II.	65·3 g	„	„ 8·5 g	„
III.	60·6 g	„	„ 10·6 g	„

Hätte Rüdorff die Lösung I, II oder III mit dem Doppelsalz $AgNO_3$, KNO_3 oder $AgNO_3$, $3KNO_3$ behandelt (es ist ungewiss, welches hier in Frage kommt, wahrscheinlich das erstere[1]), so wäre ihre Zusammensetzung ebenfalls ungeändert geblieben. Es finden sich noch weitere Beispiele bei Rüdorff, so $LiCl + NH_4Cl$, sodann Na_2SO_4, $10H_2O + CdSO_4$, von denen die entsprechenden Doppelsalze teils bekannt, teils noch nicht dargestellt sind.

Die Rüdorffschen Versuche lassen es unentschieden, ob die bei diesen Beispielen auftretenden Doppelsalze bei der Versuchstemperatur in Berührung mit Lösung für sich existieren können. Dazu hätte man die Einzelsalze in jenem Verhältnis in Wasser lösen müssen, in welchem sie im Doppelsalze auftreten. Wäre dann keinerlei Zersetzung eingetreten, was also besagt hätte, dass das Umwandlungsintervall des Doppelsalzes bereits überschritten sei, so würde Zusatz sowohl von A als

[1]) Vergl. die inzwischen erschienene Abhandlung von J. W. Retgers (diese Zeitschrift 4, 615), wonach $AgNO_3$, $3KNO_3$ überhaupt nicht existiert.

auch von B eine neue Lösung bewirkt haben, es hätten aber die beiden Salze zusammen drei verschiedene gesättigte Lösungen geliefert.[1]) Fällt hingegen die Versuchstemperatur innerhalb des Umwandlungsintervalls, so wird das Doppelsalz in Berührung mit Wasser einen Bestandteil ausscheiden, es kann also nur noch eine neue Lösung erzeugt werden, nämlich durch Behandlung mit der nicht ausgeschiedenen Komponente. Existiert daher zwischen zwei Salzen A und B ein einziges Doppelsalz, so lässt sich leicht die Zahl der möglichen gesättigten Lösungen angeben, welche durch Zusammentreten wechselnder Mengen von A und B bei der Versuchstemperatur möglich sind. Je nachdem letztere nämlich diesseits, innerhalb oder jenseits des Umwandlungsintervalls liegt, werden bezüglich 1, 2 oder 3 gesättigte Lösungen möglich sein.

Die Verhältnisse sind demnach bei einem einzigen Doppelsalze durch Einführung des Umwandlungsintervalls leicht zu übersehen. Komplizierter hingegen gestaltet sich unser Fall, in welchem zwei Doppelsalze auftreten. Gesetzt, wir wählten 80° als Versuchstemperatur, so würden die beiden Salze $CuCl_2, 2H_2O$ und KCl vier Lösungen liefern, wie aus Fig. 4, 5, 6 hervorgeht.

1) Bei sehr grossem Überschuss von KCl (mit immer relativ wenig Wasser) entsteht System I $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + KCl$.

2) Bei sehr grossem Überschuss von $CuCl_2, 2H_2O$ entsteht System IV $CuCl_2, KCl + CuCl_2, 2H_2O$.

3) Bei gleichen molekularen Mengen von KCl und $CuCl_2, 2H_2O$ entsteht System VI $CuCl_2, KCl$.

4) Schliesslich ist bei 80° auch System V (beide Doppelsalze) existenzfähig. Diese Lösung entsteht weder bei einem Überschuss von KCl, noch bei einem solchen an $CuCl_2, 2H_2O$, sondern nur dann, wenn beide Salze in einem gewissen, innerhalb enger Grenzen schwankendem Verhältnis zusammentreten.

[1]) Ein einziges Mal erhielt Rüdorff bei seiner Versuchsanordnung drei verschiedene Lösungen. 30 g Li_2SO_4 und 40 g $(NH_4)_2SO_4$ wurden gelöst, worauf die Lösung, sowohl mit Li_2SO_4 als auch mit $(NH_4)_2SO_4$ behandelt, neue Lösungen gab. Der Grund rührt daher, dass die angewandten Mengen beinahe stöchiometrische Verhältnisse zeigen. Sie verhalten sich wie 1 : 1·33, während im Doppelsalz $Li_2SO_4(NH_4)_2SO_4$ die Stoffe sich wie 1 : 1·20 verhalten. In der Lösung I hatte sich Doppelsalz gebildet, während der kleine Rest vom zurückbleibenden $(NH_4)_2SO_4$ nicht im Stande war das Wasser zu sättigen, so dass sowohl neues $(NH_4)_2SO_4$ wie auch Li_2SO_4 neue Lösungen erzeugte. Der Fall ist beachtenswert, er zeigt, dass selbst ein Überschuss von zwei Salzen bei einer relativ geringen Menge Wasser nicht immer eine gesättigte Lösung erzeugt.

Sind daher die Doppelsalze unbekannt und nicht durch so charakteristische Farben ausgezeichnet, so könnte höchstens ein Zufall auf die Existenz einer Lösung, wie die von System V führen. Um die Frage nach der Zahl der möglichen Lösungen zweier gleichjoniger Salze zu beantworten, ist es daher nötig, alle bei der Versuchstemperatur irgendwie existenzfähigen Doppelsalze und Hydrate zu kennen.

Wir sahen soeben bei einer Temperatur vier Lösungen von zwei gleichjonigen Salzen gebildet. Es scheint mir durchaus nicht ausgeschlossen, dass bei weiterem Studium noch mehr gleichzeitige Lösungen von zwei Salzen auftreten werden. Dies hängt ganz von der Zahl der bei dieser Temperatur irgendwie existenzfähigen Doppelsalze ab.

Man beachte noch, dass sich drei der vier obigen Lösungen auch wie folgt anordnen lassen:

VI. Lösung von $CuCl_2$, KCl
IV. „ „ „ $+ CuCl_2, 2H_2O$
V. „ „ „ $+ CuCl_2, 2KCl, 2H_2O$.

Es sind das die drei gesättigten Lösungen (S. 115), welche ein Doppelsalz ($CuCl_2, KCl$) oberhalb seines Umwandlungsintervalls (72°) mit seinen beiden Komponenten ($CuCl_2, 2H_2O$ und $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O$) zu bilden vermag. Dieser Zustand dauert bloss bis 92°, wo die eine Komponente eine neue Umwandlung erfährt.

VI. Über die Löslichkeitsänderungen bei den Umwandlungstemperaturen.

In Fig. 6 ist ein neues Kurvenbild entworfen. In der oberen Hälfte ist das an Kalium, in der unteren das an Kupfer gebundene Chlor, immer bezogen auf 1 g Lösung, als Ordinate aufgetragen. Die ihnen beigeschriebenen Zahlen lassen leicht die Systeme erkennen, welche sie darstellen. Zunächst ergiebt sich wieder, dass bei den beiden Umwandlungspunkten je drei Kurven zusammenstossen. Diesbezüglich kann natürlich keine Änderung eintreten. Wohl aber liefert der Verlauf der einzelnen Kurven eine Auffälligkeit, welche alsbald einen interessanten Schluss gestattet.

Ein Blick auf Fig. 6 lehrt nämlich, dass oben und unten je zwei Kurven ganz kontinuierlich verlaufen. Es sind dies K_I und K_{II} in der oberen Hälfte und Cu_{III} und Cu_{IV} in der unteren. Alle anderen stossen aufs deutlichste unter einem Winkel zusammen. In Worten ausgedrückt heisst dies:

Der Gehalt an KCl (resp. $CuCl_2$) ändert sich stetig, wenn System I in II (resp. III in IV) übergeht oder die Differentialquotienten

$\frac{\partial(\text{Konzentration von } KCl)}{\partial t}$ resp. $\frac{\partial(\text{Konzentration von } CuCl_2)}{\partial t}$ zeigen für die Punkte 92° resp. 57° keine sprungweise Änderung, während an allen anderen Schnittpunkten beide Quotienten eine plötzliche Änderung erfahren.

Dies geht auch unmittelbar aus den Löslichkeitsdaten hervor.

Temperatur	Cl_K	$\frac{\Delta Cl_K}{\Delta t}$	Cl_{Cu}	$\frac{\Delta Cl_{Cu}}{\Delta t}$
	für System I. $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + KCl$.			
79·1°	0·142	[1·1]	0·168	[1·8]
90·5°	0·154		0·188	
	System II. $CuCl_2, KCl + KCl$.			
93·7°	0·156	[1·2]	0·194	[0·6]
98·8°	0·162		0·197	

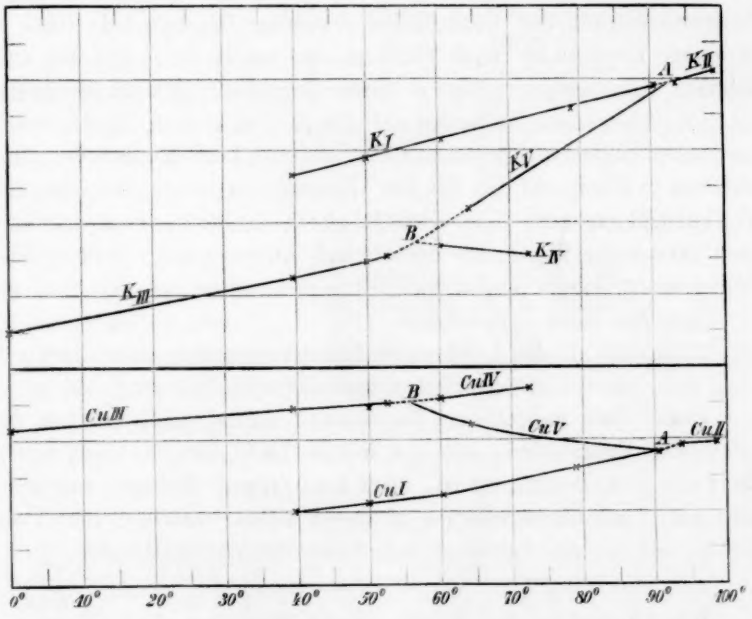


Fig. 6.

Wie man sieht, bleiben die [ ] eingeklammerten Werte für $\frac{\Delta Cl_K}{\Delta t}$ einander fast gleich (1,1 und 1,2), während die entsprechenden Werte für Cl_{Cu} von 1,8 auf 0,6 sinken.

Gleiches gilt für die Systeme III und IV.

System III. $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$ + $CuCl_2$, $2H_2O$.

39·6°	0·049	[1·0]	0·232	[6·8]
52·9°	0·062		0·241	

System IV. $CuCl_2$, KCl + $CuCl_2$, $2H_2O$.

60·2°	0·066	[− 0·25]	0·246	[7·3]
72·6°	0·063		0·255	

Trotz der minder guten Bestimmungen dieser Systeme tritt auch hier die angedeutete Thatsache klar hervor. $\frac{\triangle Cl_{Cu}}{\triangle t}$ ist nur wenig verändert (7,3 und 6,8), während im scharfen Gegensatze dazu, KCl nach dem Umwandlungspunkte sogar eine mit der Temperaturzunahme fallende Löslichkeit aufweist. Die Cl_{Cu}-Kurve verändert daher ihre Richtung nur wenig und ganz kontinuierlich, während die Cl_K-Kurve eine plötzliche und totale Richtungsänderung erleidet.

Diese Thatsachen müssen in Verbindung gebracht werden mit der Zusammensetzung der betreffenden Systeme. Bei I und II liegt neben je einem Doppelsalze noch Chlorkalium am Boden. Bei III und IV befindet sich dagegen neben je einem Doppelsalze überschüssiges Cuprichlorid. Also findet in Bezug auf den vor und nach der Umwandlung am Boden liegenden Körper nur eine stetige Löslichkeitsänderung statt, während in Bezug auf den bei der Umwandlung verschwindenden Körper die Löslichkeitskurve eine Unstetigkeit erleidet. Dies ergiebt sich auch direkt aus Fig. 6, wo überall, mit Ausnahme der oben erwähnten Stetigkeiten, Knicke in den Schnittpunkten auftreten. Wir sind mithin zu folgendem Satze berechtigt:

„Die plötzliche Löslichkeitsänderung bei einer Umwandlung zeigt sich nur für die daselbst verschwindenden Körper."

Dieser Satz findet seine Begründung darin, dass, falls auf beiden Seiten der Umwandlung derselbe Körper (KCl oder $CuCl_2, 2H_2O$) mit der Lösung in Berührung ist, auch kein Grund vorliegt, weshalb eine plötzliche Löslichkeitsänderung eintreten sollte. Letztere tritt vielmehr nur da auf, wo ein Verschwinden dieses Körpers stattfindet.

Wir können zu den beiden obigen Beispielen noch einige andere anführen. Dieselben folgen aus den Untersuchungen, welche H. W. Bakhuis Roozeboom[1]) über die Löslichkeit des Astrakanits angestellt hat. Bekanntlich bildet sich der Astrakanit aus Magnesiumsulfat und Natriumsulfat gegen 22° nach der Gleichung

[1]) Récueil **6**, 342.

$Na_2SO_4, 10\,H_2O + MgSO_4, 7\,H_2O \rightleftarrows Na_2, Mg(SO_4)_2, 4\,H_2O + 13\,H_2O$, wobei nach den Auseinandersetzungen im letzten Kapitel das abgespaltene Wasser eine partielle Zersetzung des Doppelsalzes hervorruft und $Na_2SO_4, 10\,H_2O$ zur Ausscheidung bringt.

---

1) In Fig. 7 stellen die beiden Kurven bis O (22°) die Löslichkeit des Systems (I, $Na_2SO_4, 10\,H_2O + MgSO_4, 7\,H_2O$) dar, von O ab dagegen die des Systems (Astrakanit + $Na_2SO_4, 10\,H_2O$, II). Die untere Kurve repräsentiert den Na_2SO_4-Gehalt, die obere den $MgSO_4$-Gehalt beider Systeme. Man sieht, dass die untere Kurve bei O ganz geradlinig verläuft, trotzdem sich daselbst Astrakanit gebildet hat. Dies rührt eben wieder daher, dass vor und nach der Umwandlung $Na_2SO_4, 10\,H_2O$ am Boden liegt.[1]) Anders bei der oberen Kurve, wo der $MgSO_4$-Gehalt bis O langsam anwächst, von dort ab plötzlich abfällt. Ich stelle die betreffenden Löslichkeitsbestimmungen zusammen. (Zahl der Moleküle auf 100 Moleküle H_2O.)

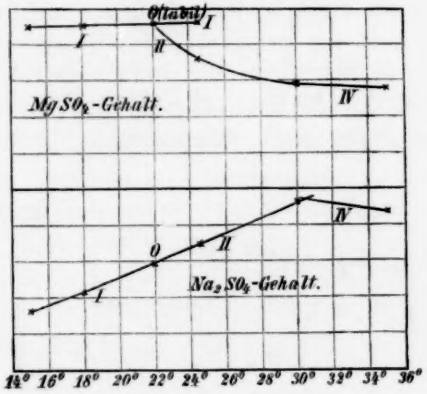


Fig. 7.

I. $MgSO_4, 7\,H_2O + Na2SO_4, 10\,H_2O$.
II. Astrakanit + $Na_2SO_4, 10\,H_2O$.
III. Astrakanit + $MgSO_4, 7\,H_2O$.
III. Astrakanit + Na_2SO_4, H_2O.

System ($Na_2SO_4, 10\,H_2O + MgSO_4, 7\,H_2O$).

Temperatur	Na_2SO_4		$MgSO_4$	
18·5°	2·16	$\frac{\Delta C}{\Delta T} = [0{\cdot}21]$	4·57	$\frac{\Delta C}{\Delta t} = [0{\cdot}02]$
24·5°	3·43		4·68	

System (Astrakanit + $Na_2SO_4, 10\,H_4O$).

22°	2·95	$\frac{\Delta C}{\Delta T} = [0{\cdot}20]$	4·70	$\frac{\Delta C}{\Delta T} = [-0{\cdot}55]$
24·5°	3·45		3·62	

Man sieht sofort, dass die []-Werte für Na_2SO_4 fast gleich bleiben (0,21 und 0,20), während sie für $MgSO_4$ sogar einen Zeichenwechsel anzeigen.

---

[1]) Der geradlinige Verlauf beider Kurven ist auch Herrn Bakhuis Roozeboom aufgefallen. Er schrieb sie aber einem Zufall zu („Une particularité accidentelle"). Vergl. Réc. **6**, 347.

2) Einen weiteren Beleg liefert Fig. 7 bei ca. 30°. Daselbst geht das am Boden liegende Na_2SO_4, $10H_2O$ in Na_2SO_4, H_2O über (IV). Demgmäss zeigt die Kurve daselbst einen scharfen Knick und zwar nach abwärts wegen der bekannten abnehmenden Löslichkeit von Na_2SO_4, H_2O. Anders aber die obere Kurve derselben Figur, welche den Gehalt an $MgSO_4$, mithin die Löslichkeit des am Boden liegenden Astrakanits repräsentiert. Dieselbe verläuft in derselben Richtung weiter und weist bei 30° keinerlei Besonderheiten auf.

---

3) Betrachten wir endlich den Übergang des Systems (Na_2SO_4, $10H_2O + MgSO_4$, $7H_2O$, I) in (Astrakanit + $MgSO_4$, $7H_2O$, III), was also durch einen entsprechenden Überschuss an $MgSO_4$, $7H_2O$ herbeigeführt wird. In Fig. 8 geben wieder die beiden Kurven bis O die Zusammensetzung der Lösung der Einzelsalze, von O ab die von Astrakanit + $MgSO_4$, $7H_2O$). Die (untere) Natriumsulfaltlinie zeigt bei O den charakteristischen Knick, herrührend vom Verschwinden dieses Körpers bei der Umwandlung. Dagegen zeigt eigentümlicher Weise auch die (obere) Magnesiumsulfatkurve einen, wenn auch nur geringen Winkel. Derselbe verschwindet, wenn man für die Kurve bis O die Werte von Bakhuis Roozeboom durch die älteren Zahlen von van't Hoff ersetzt. Jedenfalls ist der Knick in der oberen Kurve ein geringer, während der untere als ein neuer Beleg für unsern Satz von der plötzlichen Löslichkeitsänderung bei den Umwandlungstemperaturen angesehen werden darf.

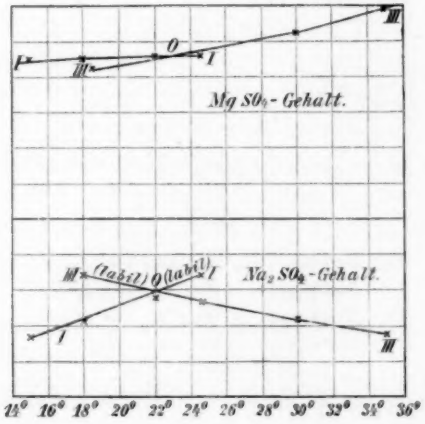


Fig. 8.

(Erklärung wie bei Fig. 7.)

VII. Die „Phasenregel" und ihre Anwendung auf die vorliegenden Löslichkeitsbestimmungen.

Nach J. Willard Gibbs[1]) ist ein heterogenes Gleichgewicht völlig bestimmt, wenn n Stoffe, die zum Gleichgewicht zusammentreten, in

[1]) Transactions of the Connecticut Academy III.

$(n + 1)$ Phasen auftreten. Was zunächst den Begriff „Phasen" anbelangt, so vermisst man eigentlich bisher eine anschauliche Definition desselben. Derselbe liesse sich umschreiben als der mechanisch isolierbare Bestandteil eines Gemenges von beliebigen Körpern in beliebigen Aggregatzuständen. So wäre z. B. jeder am Boden liegende Körper bei einer gesättigten Lösung eine eigene Phase, ebenso die Lösung, ferner der darüberstehende Dampf.

Völlig bestimmt ist das Gleichgewicht dann, wenn die Zusammensetzung der Phasen unabhängig ist von der Quantität der einzelnen Bestandteile.

Unter „Stoffen"[1]) hat man sich hier alle in wechselnden Mengen zusammentretenden Substanzen zu denken, deren Vereinigung oder gegenseitige Umwandlung genügt, um sämtliche im Gleichgewicht eine Rolle spielenden Verbindungen zu bilden.

So liegen beim bekannten Gleichgewicht

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

zwei „Stoffe" CaO und CO_2 vor, welche durch drei Phasen, $CaCO_3$, CaO, CO_2, vollkommen bestimmt werden.

Beim Gleichgewicht

$$H_2O \text{ flüssig} \rightleftarrows H_2O \text{ dampfförmig}$$

ist ein Stoff, H_2O, in zwei Phasen vorhanden.

Man könnte sich fragen, weshalb nicht etwa im letzten Beispiel H und O als Stoffe betrachtet werden. Die Antwort liegt bereits in der obigen Erklärung, nach welcher die „Stoffe" in „wechselnden Mengen" zusammentreten. Hier ist aber das Verhältnis von $H:O$ ein ganz konstantes, es ist daher nicht geboten, H und O als selbständige Stoffe einzuführen.

In unseren Versuchen treten drei Stoffe in wechselnden Mengen zusammen: $CuCl_2$, KCl, H_2O.

Es ist daher nach der Gibbsschen Regel zu erwarten, dass nur bei Anwesenheit von vier Phasen ein bestimmtes Gleichgewicht eintreten wird. Unsere Kurven stellen solche bestimmte Gleichgewichte vor. Es ist bei

Kurve	1. Phase	2. Phase	3. Phase	4. Phase
I.	$CuCl_2, 2KCl, 2H_2O$	KCl	Lösung	Dampf
II.	$CuCl_2, KCl$	„	„	„
III.	$CuCl_2, 2KCl, 2H_2O$	$CuCl_2, 2H_2O$	„	„
IV.	$CuCl_2, KCl$	„	„	„
V.	„	$CuCl_2, 2KCl, 2H_2O$	„	„

[1]) Von Herrn Prof. Ostwald statt des minder passenden Ausdrucks „Körper" (engl. bodies) vorgeschlagen.

Nun existiert noch Kurve VI, auf welche die Regel auf den ersten Blick nicht zu passen scheint, indem dort bloss drei Phasen ($CuCl_2$, KCl + Lösung + Dampf) auftreten. Hier ist die frühere Bemerkung wieder am Platze, dass nämlich $CuCl_2$ und KCl nicht in wechselndem, sondern in einem ganz bestimmten Verhältnisse, $CuCl_2$, KCl, mit wechselnden Mengen von H_2O zusammentreten. Gleicherweise nimmt man etwa bei einer KCl-Lösung nur KCl und H_2O als Stoffe an, nicht K und Cl.

Folgende Zusammenstellung liefert eine Gesamtübersicht über alle Gleichgewichte, die durch Zusammentreten von $CuCl_2$ und KCl, sowohl einzeln als vereint, mit wechselnden Mengen von H_2O entstehen können.

Erste Gruppe: 2 Stoffe und 3 Phasen

(1)	KCl	+	Lösung	+	Dampf
(2)	$CuCl_2$, $2H_2O$	+	„	+	„
(3)	$CuCl_2$, KCl	+	„	+	„
(4)	$CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$	+	„	+	„

No. 4 ist bis jetzt nicht realisiert, es existiert wie oben erwähnt vielleicht bei niederen Temperaturen.

Zweite Gruppe: 3 Stoffe und 4 Phasen

(5)	$CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$	+	KCl	+	Lösung	+	Dampf
(6)	$CuCl_2$, KCl		„	+	„	+	„
(7)	$CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$	+	$CuCl_2$, $2H_2O$	+	„	+	„
(8)	$CuCl_2$, KCl		„	+	„	+	„
(9)	„	+	$CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$	+	„	+	„

Es wäre von diesen Stoffen noch eine Phasenkombination denkbar:

(10)	$CuCl_2$, $2H_2O$	+	KCl	+	Lösung	+ Dampf

Dieselbe könnte aber, wenn sie existiert, wohl bloss bei sehr veränderten Umständen auftreten.

Drei feste Körper können nicht am Boden liegen, wie das aus dem van't Hoffschen Gesetze über die Unverträglichkeit kondensierter Systeme hervorgeht.

Bei Betrachtung von Fig. 4 und 5 ergiebt sich, dass in den Punkten A und B je drei Kurven zusammentreffen, welche miteinander je 3 Chloride repräsentieren und zwar fehlt bei A von den vieren $CuCl_2$, $2H_2O$ und bei B KCl. Rechnen wir hinzu noch Lösung und Dampf, so können in diesen beiden Punkten je 5 Phasen „koexistieren". Diese Punkte hat H. W. Bakhuis Roozeboom[1]) „fünffache Punkte" genannt. Ich kann hier auf eine ausführlichere Erörterung derselben um so eher

[1]) Récueil **6**, 333.

verzichten, als dies von dem genannten Autor in einem analogen Falle — dem Astrakanit — in eingehendster Weise geschehen ist. Neu ist in unserem Beispiele nur der Umstand, dass bei Doppelsalzen nunmehr zwei fünffache Punkte (*A* und *B*) auftreten, welche durch eine gemeinschaftliche Kurve V miteinander verbunden sind. Dies rührt daher, dass hier zuerst ein Fall untersucht worden ist, bei dem drei Körper ($CuCl_2$, KCl, H_2O) zwei Doppelsalze miteinander bilden. Es lässt sich mithin erwarten, dass bei Ausdehnung von ähnlichen Untersuchungen über noch grössere Temperaturintervalle noch mehr fünffache Punkte im Gesamtsystem auftreten werden.

Die Kurven V und VI liefern bei ihrem Zusammentreten in *C* einen „vierfachen Punkt", es koexistieren daselbst

$$CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + CuCl_2, KCl + \text{Lösung} + \text{Dampf}.$$

Es ist das die obere Grenze für das Umwandlungsintervall von $CuCl_2$, KCl (s. o.).

VIII. Die Maximaltension bei der Umwandlungstemperatur.

Die oben betonte Gleichheit der Lösungen beider Systeme bei der Umwandlungstemperatur (S. 104) führt zu einer genauen und ziemlich einfachen Bestimmungsweise dieser Temperatur, wenn man überlegt, dass auch die Maximaltensionen nur Eigenschaften der gesättigten Lösung sind und als solche bei der Umwandlungstemperatur einander gleich sein müssen. Zur Aufsuchung des Punktes, bei dem die beiden Systeme die gleiche Maximaltension besitzen, diente das Bremersche Differentialtensimeter, wie es nebst allem Zubehör, insbesondere Herwigschem Wasserbad und Rührwerk, schon früher von Frowein[1]) beschrieben wurde, sodass ich ganz auf die betreffende Abhandlung dieses Autors verweisen kann. Die beiden Reservoire des Tensimeters wurden mit angefeuchtetem und innig vermischtem $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + CuCl_2, 2H_2O$ beschickt, der Apparat luftleer gepumpt und zugeschmolzen. Das Petroleum, in dem die beiden Reservoire verbindenden *U*-Rohr befindlich, war aus einer grösseren Portion über 250° herausdestilliert, also jedenfalls wasserfrei. Da der Druck beiderseitig der gleiche war, zeigte das Petroleum keine Niveaudifferenz. Das Tensimeter wurde nun in das Herwigsche Wasserbad gesenkt und bis auf ca. 65° erwärmt. Dabei verwandelte sich die in dem einen Reservoir befindliche Substanz in $CuCl_2, KCl + CuCl_2, 2H_2O$ + Lösung um, während im anderen Reservoire eben dieser Umwandlung dadurch vorgebeugt wurde, dass man dasselbe in ein Becher-

[1]) Diese Zeitschrift **1**, 10.

glas tauchen liess, welchem fortwährend Leitungswasser zugeführt wurde. Man erzielte so nach einiger Zeit in den beiden Reservoiren die beiden verschiedenen Systeme und man hatte nur noch jene Temperatur aufzusuchen, bei welcher wieder Gleichheit der Niveaus herrschte. Dieselbe war mit der Umwandlungstemperatur identisch, während bei anderen Temperaturen das stabile System die grössere Tension zeigen musste.

Es wurden nur wenige Versuche angestellt, wie denn überhaupt dieser Teil der Untersuchung einer weiteren Ausarbeitung bedarf.

In der folgenden Tabelle sind in der ersten Kolumne die Temperatur, in der zweiten und dritten die beiden Niveauhöhen des Petroleums, in der vierten die Tensionsdifferenz angeführt.

Temperatur	Lösung von $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$ + $CuCl_2$, $2H_2O$	Lösung von $CuCl_2$, KCl + $CuCl_2$, $2H_2O$	Differenz
58·4°	158	119·8	+ 38·2
58°	155	123·3	31·7
57·6°	152	126·5	25·5
57·4°	147·4	130·6	16·8
57·2°	143·9	133·5	10·4
56·4°	140·9	136·4	4·5
56·2°	138·3	138·3	0
55·7°	136·6	140·3	— 3·7

Demnach liegt die Umwandlungstemperatur bei 56,2°. Ich halte diesen Wert für den genauesten. Unter den bisher studierten Methoden ist diejenige der Maximaltension ohne Zweifel die genaueste für die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen.

Der Apparat von Frowein verlangt bei diesen Versuchen grosse Vorsicht. Ist nämlich der Temperaturunterschied und mit ihm die Tensionsdifferenz zwischen beiden Systemen etwas grösser,[1]) so destilliert das Wasser von dem einen Reservoir in das andere über, wodurch z. B. das eine System trocken werden kann. Es wurde daher der Apparat Fig. 9 angefertigt, der eine Vorrichtung besitzt, um das eine Reservoir ausser Verbindung mit dem anderen zu setzen. Der obere Teil des einen U-Rohres a ist unten zugeschmolzen, seitlich zugeschliffen und mit einer kleinen Öffnung versehen. Der untere Teil des U-Rohres b ist oben birnförmig erweitert, sein Rand ist an der einen kleinen Röhre c angeschmolzen, welche nach unten verläuft, sich somit in jener Erwei-

[1]) Das stabile System hat immer die grössere Tension, wie aus dem Vorzeichen der Werte in der 4. Kolumne hervorgeht.

terung befindet. Ihre Innenwand ist ebenfalls eingeschliffen und mit einer Öffnung versehen, sie dient zur Aufnahme des Rohres *a*. Die beiden Öffnungen korrespondieren miteinander bei einem gewissen Stand des Rohres *a*. Durch eine kleine Drehung von *a* wird die Verbindung zwischen den beiden Reservoirs aufgehoben. Zum besseren Schutze gegen eventuell ungenügenden Schliff und Lufteintritt ist ein am unteren Rohre *b* sich ansetzendes und die Verbindungsstelle von *b* und *c* überragendes kelchartiges Gefäss *d* angebracht, welches, mit Quecksilber gefüllt, die Schliffstelle vollkommen vor Luftzutritt schützt. Im Übrigen wird der Apparat ganz wie der Froweinsche gefüllt, ausgepumpt und zugeschmolzen.

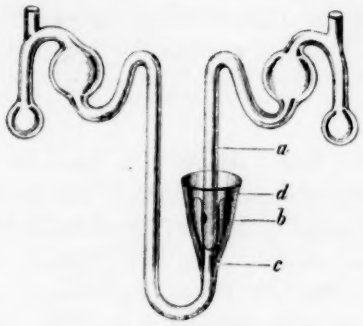


Fig. 9.

Es wurden übrigens mit demselben noch nicht genügend viele Versuche angestellt, um sich über die Frage, ob er dem Froweinschen vorzuziehen sei, ein sicheres Urteil zu bilden.

IX. Anwendung der Thermodynamik.[1])

Wir wollen nunmehr unseren Fall, in welchem zwei Körper in einer gesättigten Lösung vorhanden sind, einer thermodynamischen Betrachtung unterziehen und untersuchen, inwieweit die Konsequenzen sich mit den Versuchsergebnissen in Einklang bringen lassen.

Zunächst sei nur ein klarer Beweis dafür geliefert, dass bei der Umwandlungstemperatur die Maximaltensionen beider Lösungen einander gleich sind. Denken wir uns dazu die gesättigten Lösungen der Systeme I und II bei 92° in zwei Gefässen unter einer luftleer gemachten Glocke. Wäre die eine Tension grösser, so würde alles Wasser nach dem Gefässe mit schwächerer Tension überdestillieren, was auf Ausscheidung des einen und in Lösung-Gehen des anderen Systems hinauskäme. Dies aber widerspricht unserer Voraussetzung, dass bei dieser Temperatur beide Systeme im Gleichgewicht seien.

Man kann den Beweis in leicht übersehbarer Form auch so führen, dass man die Lösung des einen Systems einen Kreisprozess durchmachen

[1]) Ich verdanke die nachfolgenden Betrachtungen grösstenteils der Güte des Herrn Prof. van't Hoff.

lässt, wobei in der geleisteten resp. gewonnenen Arbeit nur die Tensionen der beiden Systeme auftreten, die dann eben infolge der Gleichheit dieser Arbeiten ebenfalls gleich sein müssen.

Wir betrachten nun die Änderung der Maximaltensionen, welche bei der Umwandlungstemperatur statthaben.

Gehen wir von der bekannten Gleichung

$$\frac{dlp}{dT} = \frac{q}{2\,T^a} \tag{1}$$

aus; hierin bedeutet in unserem Falle einer gesättigten Lösung q die Wassermenge entwickelt bei Kondensation von 18 kg Wasserdampf bei p und T plus der Wärme, entwickelt bei Sättigung dieses Wassers mit den in Rede stehenden Salzen.

Bei der Umwandlungstemperatur ist q für das bei höherer Temperatur sich bildende System II grösser, weil dasselbe sich aus System I unter Wärmeabsorption bildet, daher

$$\left(\frac{dlp}{dT}\right)_1 > \frac{dlp}{dT}, \tag{2}$$

wobei sich der gestrichelte Quotient auf das System II bezieht. Nun ist p bei der Umwandlungstemperatur für beide Lösungen gleich, wie wir es vorhin ableiteten, mithin

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_1 > \frac{dp}{dT}, \tag{3}$$

d. h. die Maximaltension der Lösung des bei höheren Temperaturen stabilen Systems wächst schneller als die andere Tension. Dies erhellt auch aus der Betrachtung der vierten Kolumne in der Tabelle Seite 126.

Der Ausdruck $\frac{dp}{dT}$, also die Anderung der Tension mit der Temperatur, ist auch abhängig von der Anderung der Konzentration x ($KlCl$) und y ($CuCl_2$). Es kann daher geschrieben werden:

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{x,\,y} + \left(\frac{dp}{dx}\right)_y \frac{dx}{dT} + \left(\frac{dp}{dy}\right)_x \frac{dy}{dT} \tag{4}$$

Desgleichen gilt für System II

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_1 = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{x,\,y} + \left(\frac{dp}{dx}\right)_y \left(\frac{dx}{dT}\right)_1 + \left(\frac{dp}{dy}\right)_x \left(\frac{dy}{dT}\right)_1. \tag{5}$$

Bei Anwendung von (3) ergiebt sich

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_y \left(\frac{dx}{dT}\right)_1 + \left(\frac{dp}{dy}\right)_x \left(\frac{dy}{dT}\right)_1 > \left(\frac{dp}{dx}\right)_y \cdot \frac{dx}{dT} + \left(\frac{dp}{dy}\right)_x \cdot \frac{dy}{dT},$$

hierin sind die Glieder $\left(\frac{dp}{dx}\right)_x$ und $\left(\frac{dp}{dy}\right)_y$ negativ. Denn bei stärkerer Konzentration nimmt die Tension ab. Setzen wir $\left(\frac{dp}{dy}\right)_x : \left(\frac{dp}{dx}\right)_y = \alpha$, so folgt

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_1 + \alpha\left(\frac{dy}{dT}\right)_1 < \frac{dx}{dT} + \alpha\frac{dy}{dT}. \qquad (6)$$

Wenden wir nun (6) zunächst auf die einzelnen Konzentrationen x und y an.

a) Für die Umwandlung

$CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + KCl +$ Lösung $\rightleftarrows CuCl_2, KCl + KCl +$ Lösung

fanden wir früher (S. 117), dass die Änderung der Konzentration an Cl_K bei der Umwandlungstemperatur eine gleichmässige bleibt, wenn wir zum anderen Systeme übergehen, und zwar deshalb, weil auf beiden Seiten der Umwandlung KCl am Boden der Lösung liegt. Es ist daher auch

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_1 = \frac{dx}{dT}.$$

In dieser Gleichung ist die Konzentration allerdings ausgedrückt durch die Zahl der Mol. KCl auf die Mol. H_2O. Wir könnten nun auch aus unserer zweiten Tabellenreihe (S. 101) die Ausdrücke $\left(\frac{dx}{dT}\right)_1$ resp. $\left(\frac{dx}{dT}\right)$ bilden und sie vergleichen. Doch tritt in diesem Falle die Gleichheit von $\left(\frac{dx}{dT}\right)_1$ und $\frac{dx}{dT}$ (wie auch später von $\left(\frac{dy}{dT}\right)_1$ und $\frac{dy}{dT}$ nicht so klar zutage, wie wenn die Konzentrationen durch die Cl-Mengen bezogen auf 1 g der Lösung gegeben sind. Der Grund liegt darin, dass die Löslichkeitskurven im ersteren Falle stark gekrümmte Kurven darstellen (siehe S. 100). Die Ausdrücke $\frac{dx}{dT}$ etc. stellen die Tangenten der Neigungswinkeln der Secanten vor, die sich vom wahren Werte des Differentialquotienten am Umwandlungspunkte um so weiter entfernen werden, je stärker einerseits die Kurven gekrümmt sind, und je weiter andererseits die Beobachtungen auseinanderliegen. Wählt man aber wie in Fig. 6 als Ordinate die Cl-Mengen in 1 g Lösung, so verlaufen die Kurven flach genug, um die erwähnte Beziehung deutlich hervortreten zu lassen.[1])

[1]) Versucht man die Kurve in Form eines Ausdrucks $x = A + BT + CT^2$ darzustellen, um die Differentialquotienten $B + 2CT$ mit einander zu vergleichen, so erhält man keine besseren Resultate. Ich hoffe auf diesen Punkt gelegentlich zurückzukommen.

Nehmen wir daher an

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_1 = \frac{dx}{dT},$$

so folgt aus (6)

$$\left(\frac{dy}{dT}\right)_1 < \frac{dy}{dT},$$

d. h. die Änderung des Cuprichloridgehaltes nimmt bei der Umwandlungstemperatur plötzlich ab, wie auch aus Fig. 6 (unterer Teil Cu_I und Cu_{II} bei A) ersichtlich ist. (Vergl. die Zahlen für $\frac{\Delta Cl_{Cu}}{\Delta t}$ S. 117).

b) Für die Umwandlung

$$CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + CuCl, 2H_2O + \text{Lösung} \rightleftarrows 2CuCl_2, KCl + CuCl_2, 2H_2O + \text{Lösung}$$

ist wiederum

$$\left(\frac{dy}{dT}\right)_1 = \frac{dy}{dT}.$$

Dies ergiebt sich wiederum aus Fig. 6 (Cu_{III} und Cu_{IV} im Punkte B), sowie aus den Werten für $\frac{\Delta Cl_{Cu}}{\Delta t}$ S. 118. Daraus folgt aber mit Berücksichtigung von (6)

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_1 < \frac{dx}{dT},$$

d. h. die Löslichkeitsänderung des ClK muss nach der Umwandlung eine kleinere werden. Vergl. Fig. 6 (obere Hälfte K_{III} und K_{IV}). Hier ist, wie schon früher (S. 118) hervorgehoben wurde, $\left(\frac{dx}{dT}\right)_1$ nicht nur kleiner, sondern auch negativ, d. h. der Gehalt an KCl fällt mit steigender Temperatur beim System IV.

Wenden wir ferner Gleichung (6) auf das in Fig. 5 dargestellte Verhältnis $\frac{x}{y}$ an. Die Änderung desselben bei der Umwandlungstemperatur ist

$$\frac{d\frac{x}{y}}{dT} = \frac{1}{y}\frac{dx}{dT} - \frac{x}{y^2}\frac{dy}{dT} \tag{7a}$$

für das eine System und

$$\left(\frac{d\frac{x}{y}}{dT}\right)_1 = \frac{1}{y}\left(\frac{dx}{dT}\right)_1 - \frac{x}{y^2}\left(\frac{dy}{dT}\right)_1 \tag{7}$$

für das andere System.

a) Betrachten wir wieder die Umwandlung

$CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + KCl +$ Lösung $\rightleftarrows CuCl_2, KCl + KCl +$ Lösung,

so hatten wir schon mehrfach

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_1 = \frac{dx}{dT}, \text{ mithin nach (6) } \left(\frac{dy}{dT}\right)_1 < \frac{dy}{dT},$$

daher

$$\left(\frac{d\frac{x}{y}}{dT}\right)_1 > \frac{d\frac{x}{y}}{dT},$$

was auch aus Fig. 5 auf das Evidenteste hervorgeht. Im Punkte A treffen sich die beiden Kurven, die das Verhältnis $\frac{x}{y}$ als Funktion der Temperatur darstellen. Die eine Kurve II verläuft steigend, der Wert $\left(\frac{d\frac{x}{y}}{dT}\right)_1$ ist daher positiv. Die andere Kurve I fällt, $\frac{d\frac{x}{y}}{dT}$ ist daher negativ, wodurch die obige Ungleichung unmittelbar bestätigt ist.

---

b) Für die Umwandlung

$CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + CuCl_2, 2H_2O +$ Lösung $\rightleftarrows CuCl_2, KCl + CuCl_2, 2H_2O +$ Lösung

fanden wir oben $\left(\frac{dy}{dT}\right)_1 = \frac{dy}{dT},$

woraus nach (6) $\left(\frac{dx}{dT}\right)_1 < \frac{dx}{dT},$

daher $\left(\frac{d\frac{x}{y}}{dT}\right)_1 < \frac{d\frac{x}{y}}{dT}.$

Auch hier liefert Fig. 5 eine sehr augenscheinliche Bestätigung. In B schneiden sich Kurve III und IV. Diesmal ist erstere ansteigend, ihr Differentialquotient daher positiv, letztere fällt hingegen gegen die + Temperaturaxe, daher ein negativer Quotient $\left(\frac{d\frac{x}{y}}{dT}\right)_1$, sodass auch die obige Ungleichung als experimentell bestätigt betrachtet werden darf.

Weniger einfach gestaltet sich die Anwendung von (6) auf die Kurven Fig. 4, wo $(x+y)$ dargestellt ist. Als erste Annäherung wäre zu bemerken, dass $\alpha = \left(\frac{dp}{dy}\right)_x : \left(\frac{dp}{dx}\right)_y$ wenig von 1 verschieden sein wird, weil im allgemeinen die gelösten Körper pro Molekel dieselbe Erniedrigung der Maximaltension herbeiführen[1]). Führt man dies ein, so geht (6) über in $\left(\frac{d(x+y)}{dT}\right)_1 < \frac{d(x+y)}{dT}$.

Dies erhellt deutlich aus Fig. 4, wo die Kurven I und III steiler sind als die Kurven II und IV, demnach grössere Derivierte besitzen.

Die vorliegende Untersuchung ist im Sommer 1889 im Amsterdamer Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. J. H. van't Hoff durchgeführt worden. Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für das mir so vielfach bewiesene Wohlwollen meinen innigsten Dank aus.

[1]) Wobei von der elektrolytischen Dissociation abgesehen wird.

Amsterdam, September 1889.

Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht.

Von

J. D. van der Waals.[1])

(Mit 5 Figuren im Text.)

In der Sitzung vom 23. Februar 1889 habe ich der Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam eine Molekulartheorie eines Gemenges zweier Stoffe mitgeteilt und dabei einige Ergebnisse dargelegt, zu welchen sie mich geführt hatte. Da sie ein sehr weites Feld umfasst und meine Untersuchungen über einige besondere Punkte noch nicht beendigt sind, so kann noch einige Zeit vergehen, bevor ich in der Lage sein werde, den Gegenstand in vollständiger Weise zu behandeln. Auf das Ansuchen der Redaktion der Archives néerlandaises beabsichtige ich, hier die Grundlinien der Theorie zu ziehen und einige Folgerungen aus derselben zu entwickeln.

Um den Zustand eines einheitlichen Stoffes vollständig zu bestimmen, verlangt die Molekulartheorie die Kenntnis folgender Grössen:

1. Des Druckes, welchen eine gegebene Menge des Stoffes bei gegebenem Volum und gegebener Temperatur auf die Gefässwände ausübt, wenn sich der Stoff in homogener Phase darin befindet.

2. Der Phasen, welche koexistieren können, sowie der Bedingungen, welche den stabilen oder labilen Zustand der homogenen Phasen bestimmen, und welche sich denen für die Koexistenz verschiedener Phasen anschliessen.

Die erste dieser Grössen wird mit Hülfe von Betrachtungen erhalten, welche auf die Eigenschaften der Molekeln, nämlich ihre Bewegung, Dimensionen und wechselseitige Anziehung zurückgehen. Die in zweiter Stelle genannten Grössen werden im Gegensatz dazu aus Betrachtungen der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet. Man hat zwar auch aus der kinetischen Theorie die Bedingung ableiten können, welche bei der Koexistenz des flüssigen und gasförmigen Zustandes eines Stoffes erfüllt

[1]) Aus dem Arch. Néerland. **24**, 1—56. 1890 vom Verfasser übersandt und mit dessen Einverständnis vom Herausgeber *W. O.* übersetzt.

sein muss, aber diese Ableitung zeigt nicht den Charakter der Evidenz und Allgemeinheit, welcher der thermodynamischen Betrachtung zukommt.

Die Molekulartheorie einer Mischung zweier Flüssigkeiten verlangt gleichfalls die Kenntnis des Druckes in jeder homogenen Phase, bei irgend einer Temperatur, und für jedes gegebene Verhältnis beider Stoffe. Aber hier ist noch mehr als bei einem einfachen Körper nötig, zwischen den stabilen und labilen Phasen unterscheiden zu können, und diejenigen zu bestimmen, welche zu gleicher Zeit in demselben Raume bestehen können.

Die erste dieser Beziehungen wird sich wiederum aus den Molekulareigenschaften, der Bewegung, den Dimensionen und der Anziehung, ableiten lassen. Bei derselben hat man indessen diesmal nicht nur die gegenseitige Anziehung der Molekeln desselben Stoffes, sondern auch die der Molekeln der verschiedenen Stoffe in Betracht zu ziehen. Die zweite Beziehung wird wiederum der mechanischen Wärmetheorie zu entnehmen sein.

§ 1. Beziehungen zwischen p, V, T und x. Nehmen wir für einen einheitlichen Körper die Formel an

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \qquad (1)^1)$$

so können wir auf eine ähnliche Beziehung für ein binäres Gemenge von unveränderlicher Zusammensetzung schliessen. Nur die Konstanten a und b, deren erste von der Anziehung, und deren zweite von der Ausdehnung der Molekeln herrührt, müssen durch andere a_x und b_x ersetzt werden, welche nach den Eigenschaften der gemengten Stoffe und nach dem Verhältnis, in welchem sie gemengt sind, veränderlich sein werden.

Es seien M_1 und M_2 zwei Zahlen, welche den Molekulargewichten beider Stoffe proportional sind. Bezeichnet man mit $M_1(1-x)$ und $M_2 x$ die Mengen derselben in Kilogrammen, welche das Gemenge bilden, was darauf hinauskommt, dass für jeden Wert von x die Zahl der Molekeln, welche das Gemenge bilden, dieselbe bleibt, so ergiebt sich

$$a_x = a_1(1-x)^2 + 2a_{1\cdot 2}\,x(1-x) + a_2 x^2.$$

In dieser Formel ist a_1 die molekulare Anziehungskonstante des ersten, a_2 die des zweiten Stoffes, $a_{1\cdot 2}$ die der gegenseitigen Anziehung beider Stoffe. Die Konstanten a_1 und a_2 haben für die Stoffe, auf welche sie sich beziehen, dieselbe Bedeutung, wie die Konstanten a der Formel (1), welche ich für die Theorie der einfachen Stoffe angegeben habe.

---

[1]) Vgl. van der Waals, die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von F. Roth, Leipzig 1881.

Für b_x könnte man einfach setzen

$$b_x = b_1(1-x) + b_2 x,$$

wo b_1 und b_2 die respektiven Werte von b (Formel 1) der beiden Stoffe sind. Indessen führt die Theorie auf einen verwickelteren Ausdruck von b_x und erfordert auch hier die Einführung einer neuen Konstanten $b_{1\cdot 2}$.[1])

Nimmt man den Wert an, welchen Herr Lorentz gegeben hat, und welcher einfacher ist, als der von mir selbst gefundene, nämlich

$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2b_{1\cdot 2}\, x(1-x) + b_2 x^2,$$

so wird die Formel (1) für ein Gemenge zweier Stoffe

$$\{p + p_0 \frac{M_1^2 V_{1\cdot 0}^2}{V^2}[a_1(1-x)^2 + 2a_{1\cdot 2}\, x(1-x) + a_2 x^2]\}$$
$$\{V - M_1 V_{1\cdot 0}(b_1(1-x)^2 + 2b_{1\cdot 2}\, x(1-x) + b_2 x^2)\}$$
$$= [M_1 R_1(1-x) + M_2 R_2 x](1+\alpha t).$$

In dieser Formel ist mit $V_{1\cdot 0}$ das Volum eines Kilogramms des ersten Stoffes unter dem Druck p_0 und bei der Temperatur 0° C. bezeichnet. Setzt man $p_0 = 1$ und nimmt man als Druckeinheit die Atmosphäre, setzt man weiter das Produkt $M_1 V_{1\cdot 0}$ der Volumeinheit gleich und ersetzt die beiden gleichen Produkte $M_1 R_1$ und $M_2 R_2$ durch αMR, so kann man schreiben

$$p = \frac{MRT}{V - [b_1(1-x)^2 + 2b_{1\cdot 2}\, x(1-x) + b_2 x^2]} - \frac{a_1(1-x)^2 + 2a_{1\cdot 2}\, x(1-x) + a_2 x^2}{V^2}.$$

§ 2. Regeln für die Koexistenz verschiedener Phasen. Bei einem einheitlichen Stoffe gestattet die Funktion $p = f(V, T)$ unmittelbar zu erkennen, ob eine gegebene Phase stabil oder labil ist, und ob zwei Phasen koexistieren können. Denn eine Phase ist stabil, wenn $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ negativ ist, und umgekehrt; andrerseits ist die Bedingung der Koexistenz zweier Phasen durch die bekannte Regel gegeben, welche die Art angiebt, in welcher die der Volumaxe parallele Gerade die Isotherme schneiden muss, um den Druck und die Volume zu bezeichnen, bei welchen der flüssige und gasförmige Anteil gleichzeitig vorhanden sein können. Doch können diese Regeln nicht auf Gemenge angewendet werden. Man kann hier die Frage auf eine andere Weise lösen, indem man sich des thermodynamischen Potentials bedient. Bezeichnet man dies mit μ, so hat man

$$d\mu = V dp - \eta dt.$$

[1]) Vgl. H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12, 134. 1881.

wo η die Entropie ist. Wird die Temperatur als konstant angenommen, so lässt sich die Beziehung zwischen μ und p leicht durch eine graphische Konstruktion darstellen. Der allgemeine Gang der Kurve ist, wenigstens für Temperaturen unterhalb der kritischen, in der Fig. 1 angegeben.

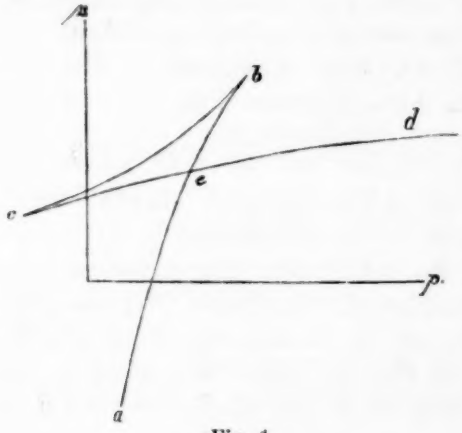


Fig. 1.

Der Zweig ab stellt die gasförmigen Phasen dar. Er endet in einem Umkehrpunkt b, der dem Punkt entspricht, wo die Isotherme ein Maximum des Druckes hat. Von diesem Punkt ab nimmt der Druck längs der Isotherme bis zu einem Minimum ab, und die Phase, welche demselben entspricht, ist in der Kurve $\mu = f(p)$ durch den zweiten Umkehrpunkt c gegeben. Die zwischen b und c gelegenen Punkte stellen labile Zustände dar; auf denselben ist $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ positiv, d. h. zwischen b und c ist die Kurve oberhalb der Tangente belegen. Der Teil cd stellt die flüssigen Zustände dar. Bei dem Doppelpunkt e entsprechen zwei gleiche Werte von μ einem gleichen Wert von p und dieser Punkt bezeichnet somit die koexistierenden Phasen.

In dem Masse, als die Temperatur sich erhöht, nähern sich die Umkehrpunkte; bei der kritischen Temperatur fallen sie zusammen.

Bei dieser, und bei höheren Temperaturen hat die Kurve eine stetige Krümmung.

Diese Konstruktion kann auf den Fall zweier gemengter Stoffe ausgedehnt werden. Indessen kann man sie auch auf eine andere Weise behandeln, welche ich vorziehen zu müssen glaube. Die Funktion

$$\psi = \varepsilon - T\eta,$$

d. h. die freie Energie, besitzt die Eigenschaft, dass sie bei konstanter Temperatur, und als veränderlich mit V betrachtet, durch die beiden Berührungspunkte einer Doppeltangente zwei Phasen, welche koexistieren können, bezeichnet. Da man hat

$$d\psi = -p\,dV,$$

so giebt sie für $V = \infty$ eine Asymptote parallel der Volumaxe. Sowie

die Kurve ihre convexe Seite gegen die Axe wendet, giebt sie stabile Phasen. Die Fig. 2 stellt annähernd den Gang der Kurve dar, wenigstens für Temperaturen unterhalb der kritischen. Zwischen den Punkten, welche eine gemeinsame Tangente besitzen, liegen zwei Inflexionspunkte; der zwischen denselben enthaltene Teil der Kurve stellt die labilen Phasen dar. Der zwischen dem Durchschnitt mit der Tangente und dem Anfangspunkte enthaltene Teil der ψ-Axe hat den Wert $\psi - V\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T$ und ist somit gleich dem thermodynamischen Potential. Bei der kritischen Temperatur fallen beide Inflexionspunkte zusammen und die Kurve wendet dann überall ihre Konvexität nach unten.

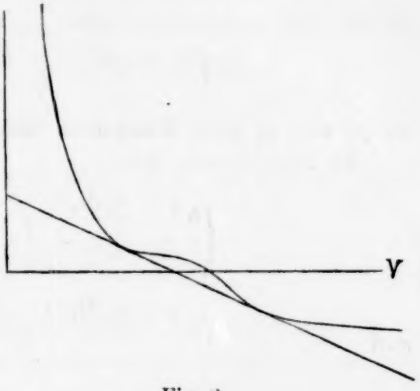


Fig. 2.

§ 3. Da man somit bei gegebener Temperatur $d\psi = -p\,dV$ hat, so braucht man nur p als Funktion von V zu kennen, um die Kurve ψ zu bestimmen. Nun wollen wir uns drei Axen vorstellen, die der V, der x und der ψ. Konstruiert man für alle Werte von V und für alle von x, die zwischen 0 und 1 liegen, die Werte von ψ, so erhält man eine Fläche, welche für ein Gemenge zweier Stoffe dieselbe Rolle spielt, wie die Kurve ψ für einen einzelnen. An Stelle einer Tangente an zwei Punkten der Kurve erhält man hier eine tangierende Ebene, welche zwei Berührungspunkte mit der Fläche hat. Dies wird durch eine allgemeine Regel bewiesen, welche die Bedingungen der Koexistenz angiebt, und welche ich der Akademie zu Amsterdam in der Junisitzung 1888 mitgeteilt habe, nämlich: in einem gegebenen Raume ordnet sich der Stoff in solcher Weise an, dass die gesamte freie Energie ein Minimum ist. Ist dk ein Volumelement, ρ die Dichte und ψ' die freie Energie der Gewichtseinheit für die Phase, welche in einem Volumelement vorhanden ist, so muss das Integral $\int \rho \psi' dk$ ein Minimum sein. Man kann sich auch des Integrals $\int \frac{\psi}{V} dk$ bedienen, wo ψ die freie Energie einer bestimmten Menge bedeutet, welche sich in dieser Phase befindet, und V das Volum dieser Menge. In dem Falle, welcher uns beschäftigt, ist diese Menge $M_1(1-x) + M_2 x$. Um die Bedingungen zu finden, welche

das Integral zu einem Minimum machen, und in Rücksicht darauf, dass erstens der vom Gemenge eingenommene Raum einen gegebenen Wert hat und zweitens $\int \frac{M_1(1-x)}{V} dk$ und $\int \frac{M_2 x}{V} dk$ gleichfalls unveränderlich sind, muss man setzen

$$\delta \int \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{V} dk = 0,$$

wo μ_1 und μ_2 zwei Konstanten sind.

Es folgt daraus, dass

$$\left(\delta \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{V} \right)_x = 0$$

und

$$\left(\delta \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{V} \right)_v = 0$$

oder

$$\frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{V} = \text{konst.}$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$$

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_x - \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{V^2} = 0,$$

was mit Rücksicht auf die vorige Gleichung ergiebt

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_x = \text{konst.}$$

Diese letzte Konstante muss gleich $-p$ sein.

Somit: „Die verschiedenen Phasen, welche in dem gegebenen Raume vorhanden sein können, müssen so beschaffen sein, dass die Werte

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_x, \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v \quad \text{und} \quad \psi - V\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_x - x\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$$

gleich werden."

Mit anderen Worten: die verschiedenen gleichzeitig möglichen Phasen, für welche die Werte von ψ durch die Fläche ψ gegeben sind, entsprechen Punkten, welche die gleiche Berührungsebene haben. Die Richtung derselben ist gegeben durch $\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_x = -p$ und $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$; die Entfernung ihres Durchschnittes mit der ψ-Axe vom Anfangspunkt hat den Wert $\mu_1 M_1$. Die Grössen μ_1 und μ_2 sind dieselben, welche Herr Gibbs die Potentiale der zusammensetzenden Stoffe ge-

nannt hat. Wir könnten $\mu_1 M_1$ und $\mu_2 M_2$ die molekularen Potentiale nennen. Daraus, dass $\mu_1 M_1$ der von der Berührungsebene abgeschnittene Teil der ψ-Axe ist, erkennt man leicht, dass $\mu_2 M_2$ der abgeschnittene Teil einer Parallelen zur ψ-Axe ist, für welche $x = 1$ und $V = 0$ ist.

Damit das Integral ein Minimum sei, ist erforderlich, dass $\delta^2 J$ stets positiv sei. Diese Bedingung führt zur Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} \delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} \delta x \, \delta V + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \delta x^2 > 0,$$

welche zeigt, dass eine Phase nur existieren kann, wenn man gleichzeitig hat

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} \right)^2 > 0.$$

Es folgt daraus, dass für die Punkte, welche auf der Fläche ψ den möglichen Phasen entsprechen, die Fläche von unten gesehen, nach allen Richtungen konvex sein muss. Es hängt von den Mengen der Stoffe, welche in einem gegebenen Raume gemischt vorhanden sind, ab, ob die Phase notwendig homogen ist, oder ob mehrfache Phasen möglich sind. Die Zahl der koexistierenden Phasen hängt von der Zahl der Punkte ab, für welche die tangierenden Ebenen zusammenfallen können.

§ 4. Da man für einen konstanten Wert von x erhält $d\psi = -p\,dV$, so wird die Gleichung der Fläche ψ

$$\psi = -\int p\,dV + \varphi(x),$$

oder

$$\psi = -MRT \log.(V - b_x) - \frac{a_x}{V} + \varphi(x).$$

Die Funktion $\varphi(x)$, welche mit der Zunahme der Entropie durch die Mischung der beiden Stoffe im Zusammenhange steht, kann gefunden werden, wenn man den letzten Wert von ψ mit dem vergleicht, welchen $\varepsilon - T\eta$ annimmt, wenn sich die Mischung der beiden Stoffe in einem sehr grossen Raume verbreitet hat. Ist die Dichte nämlich sehr gering, so ist $\varepsilon = C$ und

$$T\eta = M_1 (1 - x) R_1 T \log. \frac{V}{M_1 (1 - x)} + M_2 x R_2 T \log. \frac{V}{M_2 x},$$

indem man einen Fehler E vernachlässigt, welcher bei unendlich geringer Dichte verschwindet. Setzt man beide Werte von ψ gleich, so folgt

$$-MRT \log. \frac{V - b_x}{V} - \frac{a_x}{V} + \varphi(x) = C + \{x \log. x + (1 - x) \log.(1 - x)\} + MRT(1 - x) \log. M_1 + MRT\, x \log. M_2 + E.$$

Für $V=\infty$ wird $E=0$ oder

$$\varphi(x)=MRT\{x\,log.\,x+(1-x)\,log.(1-x)\}+C_1+C_2\,x.$$

Die Schlussfolgerungen, welche wir aus dieser Gleichung ziehen werden, bleiben dieselben, wenn wir zu $\varphi(x)$ und demgemäss auch zu ψ eine lineare Funktion von x hinzufügen. Da ψ eine Energie darstellt, so kann die Konstante C_1 unbestimmt bleiben: man kann sie, ebenso wie C_2, gleich Null setzen, was die Werte von $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$ und $\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}$ nicht ändert. Nur der Wert von $\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_v=\mu_2M_2-\mu_1M_1$ könnte dadurch um eine Konstante vermehrt oder vermindert werden. Somit kann der absolute Wert dieses Differentialquotienten uns nicht zu Schlüssen dienen. Andererseits werden die Gleichheit, welche der Wert dieses Koeffizienten in zwei verschiedenen Phasen annehmen kann, und die daraus fliessenden Betrachtungen nicht durch den Zusatz einer linearen Funktion von x zu $\varphi(x)$ beeinflusst werden. Wir können somit setzen

$$\psi=-MRT\,log.(V-b_x)-\frac{a_x}{V}+MRT\{x\,log.\,x+(1-x)\,log.(1-x)\}.$$

§ 5. Die Form der Oberfläche, welche je nach den Werten von a_1, b_2, a_2, b_2, $a_{1\cdot2}$, $b_{1\cdot2}$ und T sehr verschieden ausfällt, wenn die gemischten Stoffe sehr dicht sind, wird für grosse Volume fast unabhängig von diesen Konstanten. Da man hat

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial V}\right)_x=-\left\{\frac{MRT}{V-b_x}-\frac{a_x}{V^2}\right\},$$

so werden grosse Werte von V, bei welchen man b_x und a_x vernachlässigen kann, für alle Punkte eines und desselben Durchschnittes senkrecht zur V-Axe gleiche Drucke ergeben. In diesen Durchschnitten ist die Richtung der Tangente durch $\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_v$ gegeben. Da nun

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_V=\frac{MRT\frac{\partial b_x}{\partial x}}{V-b_x}-\frac{\frac{\partial a_x}{\partial x}}{V^2}+MRT\,log.\frac{x}{1-x},$$

so kann man einfach setzen

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_V=MRT\,log.\frac{x}{1-x}.$$

Für $x=0$ hat man $\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_v=-\infty$, für $x=1$ kommt $\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_v=+\infty$. Die Kurve steigt also senkrecht herab, und endet mit einer senkrechten Erhebung, was übrigens für alle Schnitte stattfindet, welche senkrecht zur V-Axe liegen. Da man für sehr grosse Volume hat

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{MRT}{x(1-x)},$$

so wird die Kurve allerorten oberhalb der Tangente liegen. Der kleinste Wert der Ordinaten entspricht $x = \frac{1}{2}$, und die letzte Ordinate hat denselben Wert, wie die erste. Der Wert von $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_x$ ist positiv, ebenso wie der von $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$, und da man hat $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} = 0$, so ist die ganze Fläche in dem Gebiet der grossen Volume oberhalb der Berührungsebene gelegen und stellt somit stabile Phasen dar. Ist die Temperatur niedriger, als die kritische Temperatur jedes einzelnen Stoffes, so hat die Kurve in den Ebenen $x = 0$ und $x = 1$ die in Fig. 2 angegebene Gestalt, und man kann an sie eine Doppeltangente legen.

Selbst in dem Falle, dass $\frac{a_x}{b_x}$ einen kleineren Wert hat, als $\frac{a_1}{b_1}$ und $\frac{a_2}{b_2}$, oder mit anderen Worten, selbst in dem Falle, wo das, was ich die kritische Temperatur des konstanten Gemenges nenne, unterhalb der kritischen Temperatur der einzelnen Stoffe liegt, kann man stets eine zu einer genügend niedrigen Temperatur gehörige Fläche konstruieren, dass in allen Schnitten senkrecht zur x-Axe sich zwei Inflexionspunkte befinden. Die Fläche zeigt alsdann eine Vertiefung von oben nach unten, eine Falte, deren Hauptrichtung der x-Axe parallel ist. Ich werde dies Gebilde mit dem Namen der ersten Falte bezeichnen. Die Endpunkte dieser Falte (Tacnodalpunkte von Cayley)[1]) befinden sich ausserhalb des Gebietes unserer Konstruktion. Indessen kann es geschehen, dass einer dieser Punkte, selbst alle beide, sich innerhalb der Figur befinden. Der erste dieser Fälle tritt sicherlich ein, wenn die Temperatur, für welche die Fläche konstruiert ist, sich zwischen den kritischen Temperaturen der Bestandteile befindet.

Das Vorhandensein der Einsenkung gestattet offenbar, Berührungsebenen an die Fläche zu legen, welche sie an zwei Punkten berühren. Der eine dieser Punkte ist im Gebiet der kleinen Volume (flüssige Zustände), der andere in dem grosser Volume (Gaszustände) belegen. Lassen wir auf der Fläche eine Doppelberührungsebene von $x = 0$ bis $x = 1$ abrollen, so wird jede Lage uns ein Phasenpaar angeben, welche wir als zusammengehörig betrachten können. Im Falle, dass die Fläche

[1]) Diese Punkte, an welchen beim Abrollen der Berührungsebene die beiden Berührungspunkte sich vereinigen, sind von Herrn Korteweg in einer neulichen Arbeit Faltenpunkte (plooipunten) genannt worden.

keine andere Falte besitzt, als die bezeichnete, giebt jedes Paar zwei Phasen an, welche thatsächlich koexistieren können.

Bezeichnen wir mit x_1 und V_1 die Werte, welche dem flüssigen Zustand angehören, und mit x_2 und V_2 dieselben für den Gaszustand, so haben wir, indem wir $\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_x = f(V, x)$, $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = F(V, x)$ und $\psi - x\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v - V\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x = \varphi(V, x)$ setzen, zwischen den vier Werten die nachstehenden drei Beziehungen

$$f(V_1, x_1) = f(V_2, x_2) \quad (1)$$
$$F(V_1, x_1) = F(V_2, x_2) \quad (2)$$
$$\varphi(V_1, x_1) = \varphi(V_2, x_2) \quad (3)$$

Die Elimination von V_1 und V_2 liefert eine Beziehung $\zeta(x_1, x_2) = 0$, welche für eine gegebene Zusammensetzung des flüssigen Zustandes die des gasförmigen zu berechnen erlaubt. Eliminiert man V_2 und x_2, so erhält man V_1 als Funktion von x_1 und somit auch p als Funktion von x_1. Ebenso kann man p als Funktion von x_2 bestimmen.

Indessen ist es auch möglich, selbst ohne die Gleichungen aufzulösen, aus ihnen einige bemerkenswerte Schlussfolgerungen abzuleiten. Die rollende Bewegung der Berührungsebene bedingt eine Änderung der Werte von p, $\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$ und $\mu_1 M_1$, aber es besteht zwischen diesen Änderungen die nachstehende Beziehung:

$$V dp = d\mu_1 M_1 + x\, d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1).$$

Wenn die Berührungsebene auf der Binodalkurve der ersten Falte fortgesetzt rollt, so haben wir gleichzeitig

$$V_1 dp = d\mu_1 M_1 + x_1 d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

und

$$V_2 dp = d\mu_1 M_1 + x_2 d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

und daher

$$(V_2 - V_1) dp = (x_2 - x_1) d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1).$$

Nun kann man, je nachdem man p als Funktion von x_1 oder x_2 ansehen will, $\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$ ebensogut als von x_1 und V_1 wie von x_2 und V_2 abhängig betrachten. Man hat im allgemeinen

$$\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V$$

und daher

$$d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} dV.$$

Substituiert man aber

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p dx + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_x dp,$$

so kann man die Gleichung erhalten

$$d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1) = \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}} \right\} dx + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p dp.$$

Man hat demgemäss

$$\left.\begin{aligned} \left\{ V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p \right\} dp &= (x_2 - x_1) \frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial V_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial V_1}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial V_1^2}} dx_1 \\ \text{und ebenso} \\ \left\{ V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)_p \right\} dp &= (x_2 - x_1) \frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial V_2^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2 \partial V_2}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial V_2^2}} dx_2 \end{aligned}\right\} \text{A.}$$

Betrachten wir zunächst die letzte Gleichung. V_2, das Volum im Gaszustande, ist erheblich grösser, als V_1; $\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)_p$ ist fast Null, und da für hohe Werte von V die Fläche nach allen Richtungen konvex ist, so ist der Faktor von $(x_2 - x_1)\,dx_2$ im zweiten Gliede positiv. Daher haben $\frac{dp}{dx_2}$ und $x_2 - x_1$ dasselbe Zeichen, und $\frac{dp}{dx_2}$ kann nicht Null werden, ausser wenn x_2 und x_1 gleich sind. Der Druck ist alsdann ein Maximum oder ein Minimum.

Die erste der Gleichungen A führt, insofern die Fläche für Flüssigkeitsvolume nach allen Richtungen konvex bleibt, zu derselben Eigenschaft von $\frac{dp}{dx_1}$. Zwar ist $\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p$ nicht Null, sein Wert ist aber von derselben Ordnung, wie V_1 und kann daher im Verhältnis zu V_2 vernachlässigt werden. Indessen darf man nicht voraussetzen, dass für die auf dieser Seite der ersten Falte belegenen Punkte die Fläche überall um dieselben konvex sei. Es können je nach dem Wert der verschiedenen Konstanten, insbesondere von T und von $\frac{\partial^2 a_x}{\partial x^2} = 2(a_1 + a_2 - 2a_{1\cdot 2})$ zwei Fälle eintreten. Entweder weist die Fläche keine weitere Komplikation auf, oder es besteht eine zweite Falte, deren allgemeine Richtung der V-Axe parallel ist, so dass ein zur V-Axe senkrechter Durchschnitt vom Anfangspunkt zunächst senkrecht abfällt, sich bald nach oben krümmt, um von neuem abzusteigen und nach einer zweiten Krümmung, deren Konvexität nach unten gerichtet ist, gegen den Punkt $x = 1$ aufsteigt, um ihn in senkrechter Richtung zu erreichen.

Im ersten Falle kann man flüssige Phasen für alle Werte von x zwischen 0 und 1 realisieren; die Flüssigkeiten mischen sich alsdann in allen Verhältnissen. Der Wert von $\frac{dp}{dx_1}$ kann nur Null werden für $x_2 = x_1$. Im zweiten Falle aber wird die Binodallinie der ersten Falte, welche die flüssigen Phasen angiebt, die mit den gasförmigen koexistieren, durch die beiden Zweige der Spinodallinie[1]) der zweiten Falte gehen. An den Durchschnittspunkten hat man

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial V_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial V_1}\right)^2 = 0$$

und p erhält wieder Maximal- oder Minimalwerte. In dem Gebiete zwischen diesen beiden Punkten wird, da der Faktor von $(x_2 - x_1)\,dx_1$ negativ ist, auch $\frac{dp}{dx_1}$ negativ sein, wenn $x_2 > x_1$ und positiv für $x_1 > x_2$. Da indessen die Phasen labil sind, so können die Gemenge, welche diesen Werten von x_1 entsprechen, nicht hergestellt werden: die beiden Flüssigkeiten mischen sich nicht, oder unvollständig.

Selbst in dem Falle, wo ein senkrecht zur V-Axe geführter Durchschnitt keine Inflexionspunkte aufweist, kann dennoch die zweite Falte existieren. In der That muss der Wert von $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}$ nicht nur positiv, sondern auch grösser, als $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial V_1}\right)^2 : \frac{\partial^2 \psi}{\partial V_1^2}$ sein, damit die flüssigen Zustände stabil sind.

Das Vorhandensein der zweiten Falte[2]) ist die Ursache, dass die Doppelberührungsebene, bevor sie das Gebiet der labilen Zustände erreicht, die Fläche noch in einem dritten Punkt berührt, und daher, wenn man die Flächen als materiell ansieht, am Weiterrollen verhindert wird. Alsdann wird sich als neue Phase eine flüssige ergeben, und es koexistieren drei Phasen, zwei flüssige und eine gasförmige. Alle flüssigen Phasen, welche zwischen den beiden ersteren enthalten sind, sind nicht, oder nur schwer realisierbar. Diejenigen, welche nicht labil sind, sind nur für kleine Störungen stabil, und können daher im allgemeinen nicht auftreten.

§ 7. Besteht die zweite Falte nicht, so ist der Verlauf der Kurven $p = f(x_1)$ und $p = f_2(x_2)$ sehr einfach. Bei beiden Kurven wird p der Druck des gesättigten Dampfes des ersten Stoffes für $x_1 = x_2 = 0$,

[1]) Die Spinodallinie begrenzt auf der Fläche die konkav-konvexen Gebiete von denen, welche nach allen Richtungen konkav oder konvex sind.

[2]) Vgl. die Figur S. 152.

dem des zweiten Stoffes für $x_1 = x_2 = 1$. Obwohl in diesem Falle $x_2 = x_1$ ist, ist doch weder $\frac{dp}{dx_1}$ noch $\frac{dp}{dx_2}$ gleich Null. Man hat nämlich für $x = 0$ und für $x = 1$ gleichzeitig $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2\psi}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x \partial V}\right)^2 = \infty$, da $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$ das Glied $\frac{MRT}{x(1-x)}$ enthält. Die Produkte $(x_2 - x_1)\frac{MRT}{x_2(1-x_2)}$ oder $(x_2 - x_1)\frac{MRT}{x_2(1-x_2)}$ haben somit einen unbestimmten Wert. Nun können die Kurven $p = f(x_1)$ und $p = f_2(x_2)$ entweder beständig steigen, resp. fallen, oder sie können Maximal-, resp. Minimalwerte haben. Niemals kann indessen der Druck die Summe der Dampfdrucke der beiden Stoffe übersteigen. Um dies zu beweisen, denken wir uns eine Berührungsebene an einem Punkt der Binodallinie der ersten Falte an der Seite, welche sich auf den Gaszustand bezieht und berechnen die Länge der Abschnitte, welche diese Ebene von der ψ-Axe und einer Geraden, welche derselben parallel durch den Punkt $x = 1$ der x-Axe geht, mit anderen Worten die Werte von $\mu_1 M_1$ und $\mu_2 M_2$. Man findet

$$\mu_1 M_1 = -MRT \log. \frac{V-b}{1-x} + MRT,$$

$$\mu_2 M_2 = -MRT \log. \frac{V-b}{x} + MRT.$$

Sei p der Druck. Die Geraden in der durch p gegebenen Richtung, welche die Kurve der ψ für beide Stoffe berühren, d. h. in den Ebenen $x = 0$ und $x = 1$ gelegen sind, müssen sich vollständig oberhalb der betrachteten Ebene befinden, und somit von beiden Axen Stücke abschneiden, welche grösser sind als $\mu_1 M_1$ und $\mu_2 M_2$. Bezeichnen wir mit p_1 und p_2 die Dampfdrucke, so wird das von der ψ-Axe durch die Doppeltangente in der Richtung p_1 abgeschnittene Stück gleich $MRT \log. \frac{p_1}{MRT} + MRT$ sein, und das von der parallelen Axe (für $x = 1$) durch die Tangente in der Richtung p_2 abgeschnittene Stück ist $MRT \log. \frac{p_2}{MRT} + MRT$. Die Abschnitte dieser Axen durch die Geraden in der Richtung p_2 werden erhalten, indem man beachtet, dass für einen isolierten Stoff $\Delta\mu_1 M_1 = V_1 \Delta p$ ist, in welcher Gleichung V_1 ebensogut ein Flüssigkeits-, wie ein Gasvolum darstellen kann.

Für unseren Zweck soll V_1 das Flüssigkeitsvolum des Molekulargewichts des ersten Stoffes bedeuten. Man hat demnach

$$MRT \log. \frac{p(1-x)}{MRT} < MRT \log. \frac{p_1}{MRT} + V_1 (p - p_1) \qquad (I)$$

und ebenso, wenn V_2 das Flüssigkeitsvolum des Molekulargewichts des zweiten Stoffes bezeichnet

$$MRT\,log.\,\frac{px}{MRT} < MRT\,log.\,\frac{p_2}{MRT} + V_2\,(p - p_2) \qquad \text{(II)}$$

oder $$log.\frac{p\,(1-x)}{p_1} < \frac{V_1\,(p-p_1)}{MRT} \quad \text{und} \quad log.\frac{px}{p_2} < \frac{V_2\,(p-p_2)}{MRT}.$$

Da nun $MRT = pV$ ist, wenn V das Gasvolum bedeutet, so sind die ersten Glieder dieser Gleichungen sehr kleine Grössen, und wir haben $p(1-x) < p_1$ und $px < p_2$ oder $p < p_1 + p_2$. Die Werte $p(1-x)$ und px werden gewöhnlich als Partialdrucke der Stoffe bezeichnet, welche das Gasgemenge bilden. Nur in dem Grenzfall, dass sich die Flüssigkeiten überhaupt nicht mischen, können die beiden Glieder der Ungleichungen (I) und (III) gleich werden. Wir haben dann $p > p_1 + p_2$, aber der Unterschied der Werte von p und $p_1 + p_2$ wird eine sehr kleine Grösse sein. Jedenfalls kann, da in jedem Schnitt senkrecht zur V-Axe die Kurve absteigend beginnt, die absolute Unmöglichkeit, zwei Stoffe zu mischen, thatsächlich nicht vorkommen.

§ 8. Wenn die zweite Falte vorhanden ist, erweist sich der Gang der Kurven $p = f_1(x_1)$ und $p = f_2(x_2)$ als viel verwickelter. Betrachten wir zuerst die Kurve $p = f_1(x_1)$. Sie enthält mindestens ein Maximum und ein Minimum, und wenn x_1 gleich x_2 werden kann, zwei Maxima und ein Minimum. Aber keiner der entsprechenden Zustände kann realisiert werden. In einem Gemenge von Wasser und Schwefeldioxyd z. B. wird, vom reinen Wasser ausgehend, der Druck beim Zusatz von Schwefeldioxyd zunehmen, aber, bevor das Maximum erreicht ist, ist man zu dem Druck der drei koexistierenden Phasen gelangt. Geht man umgekehrt vom Schwefeldioxyd aus, so lässt die Vermehrung des Wassers den Druck zunächst abnehmen, aber auch hier wird der Druck der drei koexistierenden Phasen erreicht, bevor er seinen Minimalwert erreicht hat. Im Falle der Druck zunimmt, ob man von $x_2 = 0$ oder $x_1 = 1$ ausgeht, hat man zwei Maxima. Indessen wird der Maximaldruck nicht an die Bedingung $p < p_1 + p_2$ gebunden sein. Denn wir haben bei unserer Darlegung vorausgesetzt, dass die Berührungsebene die Fläche ψ nicht schneide, und diese Bedingung ist nur für realisierbare Phasen erfüllt.

Die Kurve $p = f_2(x_2)$ besteht aus drei verschiedenen Zweigen. Für Gemenge von Wasser und Schwefeldioxyd steigt die Kurve, vom reinen Wasser ab, zunächst, bis man den Wert x_2 erreicht, welcher dem Gaszustande der drei koexistierenden Phasen entspricht. Beschränkt man

sich auf die realisierbaren Zustände, so ändert die Kurve plötzlich ihre Richtung, und geht viel langsamer bis zum Dampfdruck des Schwefeldioxyds. Theoretisch aber ist der Gang der Kurve so, dass der erste Zweig sich für Werte oberhalb x_2 fortsetzt. Man erkennt dies leicht, wenn man sich das Abrollen der Berührungsebene auf der ψ-Fläche vorstellt.[1]) Ist nämlich die Ebene an den Ort gelangt, wo sie die Fläche in drei Punkten berührt, kann die Bewegung nicht fortgesetzt werden, ausser man sieht die Fläche als eine mathematische Abstraktion an. Unter dieser Annahme oszillieren die Berührungspunkte von einer Seite auf die andere, und erst wenn die bezeichnete Lage von neuem erreicht ist, giebt die Ebene realisierbare Phasen an.

In der Figur 3 enthält der obere rechte Quadrant den Verlauf der Kurve $p = f_1(x_1)$ für ein Gemenge von Wasser und Schwefeldioxyd. Zwischen H_1 und F_1 ist das Gleichgewicht labil. Der untere Quadrant zeigt die Kurve $x_2 = \varphi(x_1)$. Da in dem erwähnten Gemisch x_2 stets grösser ist, als x_1, so bleibt die Kurve auf das Dreieck $A\,C\,D$ beschränkt. Von H_3 bis F_3 ist $\frac{dx_2}{dx_1}$ negativ, was eintreten muss, wenn eine Phase labil, die andere stabil ist. Mittelst beider Kurven, der der p und der x_2, zieht man leicht die Kurve $p = f_2(x_2)$ im oberen linken Quadrant. Der Doppelpunkt K_2 lässt leicht den Druck der drei Phasen erkennen, ebenso geben die Punkte K_1 und K_2 mittelst ihrer Projektionen auf $A\,B$ die Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen, während die Projektion von K_2 auf $A\,L$ die Zusammensetzung der gasförmigen Phasen

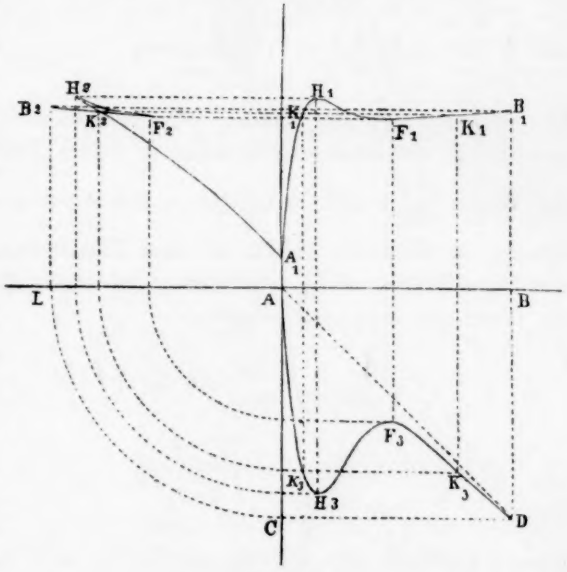


Fig. 3.

[1]) Vgl. die Figur S. 152.

erkennen lässt. H_2 und F_2 sind zwei Eckpunkte. Wenn von A wie von B aus der Druck zunimmt, so muss die Kurve $x_2 = \varphi(x_1)$ die Gerade AD schneiden, was ein neues Maximum in der Kurve $p = f_1(x_1)$ bestimmt, während die Kurve $p = f_2(x_2)$ gleichzeitig ein Maximum aufweisen muss, welches sich übrigens ausserhalb der realisierbaren Gebiete befinden kann, wie das in der That für alle bekannten Fälle zutrifft.

§ 9. Die Gleichgewichtsbedingungen für $x_1 = x_2$ verdienen eingehender betrachtet zu werden. Für denselben Wert von x muss gleichzeitig sein:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial V_1}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial V_2}\right)_{x_2}; \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_1}\right)_{V_1} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_2}\right)_{V_2}$$

und $$\psi - x_1\left(\frac{\partial \psi}{\partial x_1}\right)_{V_1} - V_1\left(\frac{\partial \psi}{\partial V_1}\right)_{x_1} = \psi - x_2\left(\frac{\partial \psi}{\partial x_2}\right)_{V_2} - V_2\left(\frac{\partial \psi}{\partial V_2}\right)_{x_2}.$$

Die drei Bedingungen können folgendermassen einfach ausgesprochen werden: 1) Gleichheit des Druckes in beiden Zuständen, 2) Gleichheit der Werte $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$ und 3) Gleichheit der Werte $\psi + pV$. Die letzte Bedingung ist dieselbe, welche für zwei koexistierende Phasen eines einheitlichen Stoffes erfüllt sein muss. Die zweite Bedingung kann durch die Gleichung dargestellt werden:

$$-\int_c^{V_1}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_V dV = -\int_c^{V_2}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_V dV$$

oder

$$\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_V dV = 0.$$

Wenn man durch jeden Schnitt der Fläche, welcher senkrecht zur x-Axe geführt ist, die Doppeltangente legt, so wird die Binodalkurve der ersten Falte für eines ihrer Elemente mit dem geometrischen Ort der Endpunkte dieser Tangenten zusammenfallen.

Die zweite Bedingung führt zu der Beziehung

$$\frac{MRT}{V_1 - b}\cdot\frac{\partial b_x}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial x}\cdot\frac{1}{V_1} = \frac{MRT}{V_2 - b}\cdot\frac{\partial b_x}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial x}\cdot\frac{1}{V_2}$$

oder

$$\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right)\frac{\partial b_x}{\partial x} = \frac{1}{a_x}\frac{\partial a_x}{\partial x},$$

oder annähernd

$$\frac{1}{V_1}\cdot\frac{\partial b_x}{\partial x} = \frac{1}{a_x}\cdot\frac{\partial a_x}{\partial x}$$

und da bei sehr niedrigen Temperaturen das Volum V_1 der Flüssigkeit nur wenig von b verschieden sein kann, so führt die gefundene Beziehung auf die Bedingung, dass $\frac{1}{b_x}\frac{\partial b_x}{\partial x}$ nur wenig von $\frac{1}{a_x}\cdot\frac{\partial a_x}{\partial x}$ verschieden sein darf, d. h. dass $d\frac{a_x}{b_x}=0$. Mit anderen Worten: die Werte von x werden für Flüssigkeiten, welche bei der Destillation dieselbe Zusammensetzung behalten, nur wenig von denen verschieden sein, welche $\frac{a_x}{b_x}$ zu einem Maximum oder Minimum machen. Sind a_x und b_x Funktionen zweiten Grades von x, so giebt es nur einen Wert zwischen $x=0$ und $x=1$, welcher dieser Bedingung genügt. Denn setzen wir

$$a_x = a_1(1-x)^2 + 2a_{1\cdot 2}\,x(1-x) + a_2 x^2$$
$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2b_{1\cdot 2}\,x(1-x) + b_2 x^2,$$

so kann die Gleichung, welche sich aus $\frac{d\frac{a_x}{b_x}}{dx}=0$ ergiebt, folgendermassen geschrieben werden:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{a_1}{b_1}-\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}}\right)+\left(\frac{x}{1-x}\right)\frac{1}{b_{1\cdot 2}}\left(\frac{a_1}{b_1}-\frac{a_2}{b_2}\right)+\left(\frac{x}{1-x}\right)^2\frac{1}{b_1}\left(\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}}-\frac{a_2}{b_2}\right)=0.$$

Da die Konstanten dieser Gleichung wesentlich positiv sind, so wird die Zeichenfolge für $\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}} > \frac{a_1}{b_1}$ und $> \frac{a_2}{b_2}$ sein: $-$, $\pm$, $+$; für $\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}} < \frac{a_1}{b_1}$ und $< \frac{a_2}{b_2}$ wird sie sein: $+$, $\pm$, $-$. Ist im Gegenteil $\frac{a_{1\cdot 2}}{b_{1\cdot 2}}$ zwischen $\frac{a_1}{b_1}$ und $\frac{a_2}{b_2}$ enthalten, so ist die Zeichenfolge $+$, $+$, $+$ oder $-$, $-$, $-$. Im letzteren Falle können nur negative Werte von $\frac{x}{1-x}$ die Gleichung befriedigen, welche demnach keine mögliche Lösung giebt. In den beiden ersten Fällen giebt es nur einen positiven Wert, welcher $x_1 = x_2$ macht.

§ 10. Die folgenden Betrachtungen können zur Entscheidung beitragen, ob es eine zweite Falte giebt, und ob, im Falle sie vorhanden ist, sie Flüssigkeitsvolume enthält, welche sich auf der Binodalkurve der ersten Falte befinden.

Die Bedingung

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}-\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial V}\right)^2>0$$

kann für stabile Phasen auf die folgende zurückgeführt werden:

$$\left\{\frac{MRT}{x(1-x)}-\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\frac{1}{V}+\frac{MRT\partial^2 b}{V-b\,\partial x^2}\right\}\left\{\frac{MRT}{(V-b)^2}-\frac{2a}{V^3}\right\}-$$
$$-\frac{2a}{V^3}\frac{MRT}{(V-b)^2}\frac{\partial b}{\partial x}\left(\frac{1}{V}\frac{\partial b}{\partial x}-\frac{1}{a}\frac{\partial a}{\partial x}\right)-\frac{1}{V^4}\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2>0.$$

Betrachten wir den Fall, wo der Druck beim Ausgehen von $x=0$ wie von $x=1$ zunimmt, sodass es einen Wert von x geben muss, für welchen wegen $x_1=x_2$ auch $\frac{dp}{dx}=0$ werden muss.

Für diesen Wert von x_1 verschwindet $\frac{1}{V}\frac{\partial b}{\partial x}-\frac{1}{a}\frac{\partial a}{\partial x}$ und die vereinfachte Gleichung kann geschrieben werden:

$$\left\{\frac{MRT}{x(1-x)}+\frac{MRT\,\partial^2 b}{V-b\,\partial x^2}\right\}\left\{\frac{MRT}{(V-b)^2}-\frac{2a}{V^3}\right\}-\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\frac{1}{V}\frac{MRT}{(V-b)^2}$$
$$+\frac{2a\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}-\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2}{V^4}>0.$$

Nun hat man erstens

$$\frac{MRT}{(V-b)^2}-\frac{2a}{V^3}>0$$

für alle Punkte der Binodalkurve der ersten Falte.

Ferner hat man $\frac{\partial^2 b}{\partial x_2}>0$, wenigstens wenn die mittlere Entfernung, in welcher die verschiedenartigen Molekeln aneinander prallen, der halben Summe der Durchmesser der Molekeln gleich gesetzt werden kann. Es sei nun

$$\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}=2(a_1+a_2-2a_{1\cdot 2})<0.$$

Da man hat $\quad 2a\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}-\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2=4(a_1a_2-a^2{}_{1\cdot 2}),$

so wird das erste Glied der Gleichung, für $a_{1\cdot 2}{}^2=a_1a_2$, aus lauter positiven Werten bestehen und die Phase wird notwendig stabil sein. Ist im Gegenteil $\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}$ positiv, so kann Instabilität eintreten, da der Faktor von $\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}$ viel grösser ist, als der von $2x\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}-\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2$. In allen Fällen wird für sehr kleine Werte von x oder $1-x$ das erste Glied positiv sein und die beiden Stoffe können sich in geringem Verhältnis mischen.

Besitzt die Fläche die zweite Falte, so wird die Binodalkurve derselben zwei koexistierende flüssige Phasen liefern. Auch für diesen Fall muss eine Diskussion die Beziehung darlegen, welche zwischen dem

Druck und dem Wert von x, durch den die Zusammensetzung bestimmt wird, besteht. Die Regel, dass man für stabile Phasen $\frac{\partial p}{\partial x_1} > 0$ hat, wenn $x_2 \geqq x_1$ ist, kann hier nicht angewendet werden, weil der Faktor von $\frac{dp}{dx_1}$, nämlich $(V_2 - V_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p$ negativ sein kann.

§ 11. Um eine Fläche zu konstruieren, welche nur Phasen enthält, die für erhebliche Störungen des Gleichgewichts stabil sind, wird man der Fläche ψ die Regelfläche anfügen, welche durch die Durchschnitte der Berührungsebenen, die über den beiden Binodalkurven abgerollt werden, gebildet wird, und ebenso das von den drei koexistierenden Phasen gebildete Dreieck, und wird von all diesen Flächen das untere Blatt nehmen. Mit Hülfe des freigebliebenen Teils der Fläche und der Regelflächen, welche den Rest umgeben, kann man sich die verschiedenen Umstände vergegenwärtigen, welche eintreten, wenn man bei konstanter Temperatur das Volum eines Gemenges verkleinert, dessen Zusammensetzung im Gaszustande willkürlich gegeben ist. Sei x der Wert, welcher das Verhältnis der beiden Stoffe bestimmt. Wir legen eine Durchschnittsebene in die Entfernung x. Die Punkte der Durchschnittskurve, welche einem nicht bedeckten Gebiet der Fläche angehören, stellen die Volume dar, bei welchen der Raum von einem homogenen Gemenge erfüllt ist. Vermindern wir das Volum, bis wir auf die Regelfläche treffen. Die Gerade, welche man in dieser Fläche durch den Eintrittspunkt legen kann, giebt mit ihrem anderen Ende, welches auf der Seite der kleinen Volume liegt, die flüssige Phase an, welche bei weiterer Volumverminderung sich alsbald einstellt.

Bei abnehmenden Werten von V wird man anderen Erzeugenden der Regelfläche begegnen. Die Phasen, welche durch die beiden Endpunkte dieser Geraden bestimmt werden, sind jedesmal diejenigen, welche in der That eintreten werden, während das Verhältnis der beiden Teile dieser Geraden gleichzeitig das der beiden koexistierenden Phasen ist. Wenn die beiden Stoffe im flüssigen Zustande vollkommen mischbar sind, so wird die Verminderung des Volums zu einem Punkt führen, wo man die Regelfläche verlassen kann und dieser Punkt entspricht offenbar einer homogenen flüssigen Phase von derselben Zusammensetzung, wie die gasförmige des Ausgangspunktes. Die Zusammensetzung der letzten gasförmigen Phase ist durch das andere Ende der Geraden gegeben, auf welche man beim Verlassen der Regelfläche gelangt ist. Doch kann in dem Falle, dass die zweite Falte existiert, der in der Entfernung x genommene Durchschnitt das durch die drei koexi-

stierenden Phasen bestimmte Dreieck schneiden. Sowie man in dieses Dreieck gelangt, realisieren sich die drei Phasen. Wenn man in diesem Dreieck eine Gerade zieht, welche den Scheitel (gasförmige Phase) mit dem Punkte verbindet, in dem man sich befindet, und die Gerade bis zur Grundlinie verlängert, so giebt das Verhältnis dieser Verlängerung zur ganzen Geraden den Bruchteil des Gemenges an, welcher sich im gasförmigen Zustande befindet, während die Teile der Grundlinie das Verhältnis der beiden Mengen bezeichnen, welche sich in den beiden flüssigen Phasen befinden. Gelangt man zur Grundlinie selbst, so ist die gasförmige Phase verschwunden, und bewegt man sich weiter in die Regelfläche hinein, welche sich an die Binodalkurve der zweiten Falte lehnt, so kann es geschehen, dass man den freien Teil der Fläche ψ erreicht, und demgemäss der Zustand des Gemenges wieder ein homogener wird. Doch muss der Druck beträchtlich zunehmen, sowie man sich auf der Regelfläche der zweiten Falte befindet. Die Frage, ob Stoffe, welche sich unter gewöhnlichem Druck nicht mischen, bei höheren Drucken ein homogenes Gemenge geben können, kann nur durch die Untersuchung der Form der zweiten Falte beantwortet werden. Um zu entscheiden, ob die Stoffe in allen Verhältnissen mischbar sind, muss man untersuchen, ob die Fläche einen Faltenpunkt der zweiten Falte enthält, oder ob im Gegenteil die zweite Falte sich nach oben unbegrenzt fortsetzt. Es ist wahrscheinlich, dass ein positiver Wert von $\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2}$ zu Gunsten eines Faltenpunktes, selbst bei sehr tiefen Temperaturen, spricht.

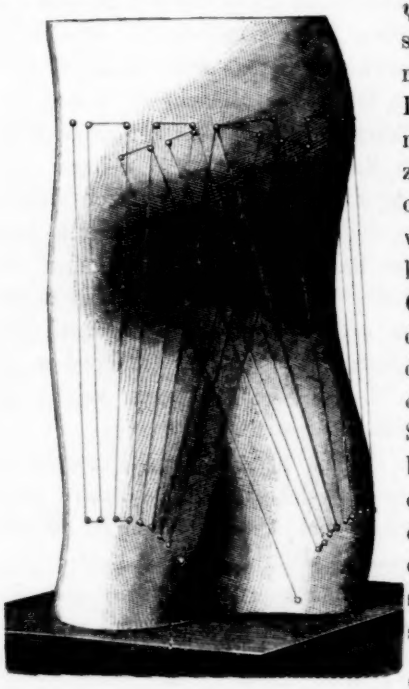


Fig. 4.

(Die Fläche (Fig. 4) stellt die freie Energie eines Gemenges zweier Stoffe bei konstanter Temperatur, von unten gesehen, dar. Das Gebiet der kleinen Volume befindet sich unten. Die gespannten Fäden stellen die Geraden dar, welche die Punkte koexistierender Phasen verbinden. Der

Punkt, von welchem zwei verschiedene Gerade ausgehen, stellt die gasförmige Phase dar, welche mit zwei flüssigen Phasen im Gleichgewicht ist.)

§ 12. Um diesen letzten Satz zu beweisen, bemerken wir, dass die Punkte der Binodalkurve der zweiten Falte, wenn man mit x_1 und x_2 die Zusammensetzung der beiden koexistenten Phasen, und mit V_1 und V_2 ihre Volume bezeichnet, den folgenden Bedingungen genügen müssen.

$$\left| V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p \right| \frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1)\,\frac{\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial V_1^2} - \left(\frac{\partial_2\psi}{\partial x_1 \partial V_1}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial V_1^2}}$$

und

$$\left| V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)_p \right| \frac{dp}{dx_2} = (x_2 - x_1)\,\frac{\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial V_2^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2 \partial V_2}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial V_2^2}}.$$

Die zweiten Glieder dieser Gleichung sind, sowie der Druck den übersteigt, welcher den drei koexistierenden Phasen entspricht, notwendig positiv, wenn wir $x_2 > x_1$ setzen. Wenn $\frac{dp}{dx_1}$ positiv ist, und $\frac{dp}{dx_2}$ negativ, so nähern sich beide Phasen in Betreff ihrer Zusammensetzung, wenn der Druck zunimmt. Dies geschieht, wenn man hat

$$V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p > 0$$

und

$$V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)_p < 0.$$

Betrachten wir die Fläche

$$p - \frac{MRT}{V - b_x} - \frac{a_x}{V^2}$$

und legen eine Schnittebene parallel der Ebene xV durch, so erhalten wir die Punkte, in denen p konstant ist. Da nun V_1 und V_2 kleine (Flüssigkeits-)Volume darstellen, welche auf demselben Zweige liegen, und für welche der Druck derselbe ist, so können wir schreiben

$$V_2 = V_1 + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p + \frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2}\right) + \cdots.$$

was wahrscheinlich macht, dass man für alle Punkte dieses Zweiges positive Werte von $V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p$ finden wird, wenn $\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)_p$ positiv ist.

Aus

$$V^3 - \left(b + \frac{MRT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0$$

folgt

$$\left\{3V^2 - 2\left(b + \frac{MRT}{p}\right)V + \frac{a}{p}\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{pT} = V^2\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{V}{p}\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{1}{p}\frac{\partial ab}{\partial x}.$$

Für sehr hohe Werte von p nähert sich V unbegrenzt b und daher $\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{pT}$ auch $\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)$. Berechnet man $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_p$, so findet man, dass bei hohen Werten von b das Zeichen durch das von $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$ bestimmt wird. Im Falle der Zweig, auf welchem sich V_2 und V_1 befinden, eine solche Krümmung hat, dass $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ stets positiv ist, so hat man für $x_2 > x_1$

$$V_2 > V_1 + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p$$

und

$$V_2 < V_1 + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)_p.$$

Für

$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2b_{1\cdot 2}\,x(1-x) + b_2\,x^2$$

erhält man

$$\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2} = 2\,(b_1 + b_2 - 2b_{1\cdot 2}).$$

Nun erhält man für $b_1 = \frac{2}{3}\sigma_1^3$ und $b_2 = \frac{2}{3}\sigma_2^3$ nach dem von Herrn Lorentz gefundenen Ergebnis[1]) $b_{1\cdot 2} = \frac{2}{3}\sigma^3$, wo σ die Entfernung bezeichnet, in welcher die heterogenen Molekeln zusammenprallen, d. h. $b_{1\cdot 2} = \frac{2}{3}\left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^3$. Die Einführung dieser Werte in die Gleichung für $\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2}$ ergiebt

$$\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2} = 2\left\{b_1 + b_2 - \frac{(\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2})^3}{4}\right\} = \frac{3}{2}(\sqrt[3]{b_2} - \sqrt[3]{b_1})^2(\sqrt[3]{b_2} + \sqrt[3]{b_1})$$

einen stets positiven Wert. Daraus folgt, dass selbst in dem Falle, wo ein Beginn der Kompression die beiden Phasen von einander entfernt, sie sich dennoch bei sehr hohen Drucken einander nähern und nach aller Wahrscheinlichkeit zusammenfallen müssen. Da indessen der Koeffizient von $\frac{dp}{dx}$ sehr klein ist, so muss die Änderung des Druckes sehr beträchtlich sein, um eine merkliche Änderung in der Zusammensetzung der Phasen hervorzurufen.

---

[1]) Ich bediene mich des Wertes von b_x, welchen Herr Lorentz gefunden hat, weil er einfacher ist, als der von mir früher erhaltene, und weil ich es für möglich halte, dass eine strengere Rechnung nach den von mir angenommenen Grundlagen mich zu dem gleichen Ausdruck geführt hätte.

§ 13. Die Fläche ψ, welche wir bisher betrachtet haben, bezieht sich auf eine Zusammensetzung von konstanter Anzahl der Molekeln. Man kann ebenso eine Fläche ψ für konstantes Gewicht des Gemenges konstruieren.

Wir konstruieren die Ordinaten ψ für die homogenen Phasen der Gemenge, welche aus $1-x$ Kilogramm des ersten und x Kilogramm des zweiten Stoffes bestehen. Die auf diese Weise erhaltene Fläche führt zu denselben Regeln, um die stabilen, labilen und koexistierenden Phasen zu bestimmen. Die Abschnitte, welche die Berührungsebene mit den Axen bildet, stellen für diese Fläche die Grössen μ_1 und μ_2 selbst dar. Es ist gewiss bemerkenswert, dass die beiden verschiedenen Flächen — und man könnte noch andere konstruieren — zu denselben Untersuchungen dienen können. Es giebt Fälle, wo die für konstantes Gewicht konstruierte ψ-Fläche der bisher benutzten vorzuziehen ist.

Unter der neuen Voraussetzung erhält p die Gestalt:

$$p = \frac{(1-x)R_1T + xR_2T}{V - V_{1\cdot 0}\dfrac{[b_1(1-x)^2 + 2b_{1\cdot 2}\dfrac{m_1}{m_2}x(1-x) + \left(\dfrac{m_1}{m_2}\right)^2 b_2 x_2]}{1-x+\dfrac{m_1}{m_2}x}} - \frac{a_1(1-x)^2 + 2x_{1\cdot 2}\dfrac{m_1}{m_2}x(1-x) + a_2\left(\dfrac{m_1}{m_2}\right)^2 x^2}{V^2} p_0 V_{1\cdot 0}^2,$$

wo m_1 und m_2 die Molekulargewichte der beiden Stoffe darstellen.

§ 14. Die vorstehenden Betrachtungen können gleichfalls auf das Gleichgewicht eines einzigen Stoffes angewendet werden, dessen Molekeln im stande sind, sich zu verbinden und Doppelmolekeln zu bilden. Man hat alsdann $m_1 : m_2 = \frac{1}{2}$. Suchen wir die Bedingungen, unter welchen die gesamte freie Energie ein Minimum wird, so finden wir dieselben Regeln mit einer Ausnahme. Als ergänzende Bedingungen haben wir für das Gemenge zweier Stoffe ebenso $\int \varrho x\, dk = C_1$ wie $\int \varrho(1-x)\, dk = C_2$ gefunden. Nun, da die Stoffe als in einander verwandelbar angesehen werden müssen, verschwindet die eine Bedingung und es bleibt nur $\int \varrho\, dk = C$ übrig. Während früher $\left(\dfrac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = \mu_2 - \mu_1$ für koexistierende Phasen einen konstanten Wert haben musste, finden wir jetzt $\left(\dfrac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = 0$ oder $\mu_2 = \mu_1$, d. h. das thermodynamische Potential behält für den betrachteten Stoff denselben Wert, ob derselbe aus ein-

fachen oder doppelten Molekeln besteht. Wenn wir jedoch Folgerungen aus dem absoluten Wert von $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$ ziehen wollen, so darf die lineare Funktion von x, auf welche die genaue Analyse von ψ führt, nicht mehr vernachlässigt werden. Um $\varphi(x)$ zu bestimmen, wenn wir setzen

$$\psi = -\int p\,dV + \varphi(x),$$

haben wir zu erwägen, dass wir für ein Gemenge aus $(1-x)$ Kilogramm einfacher und x Kilogramm doppelter Molekeln, die einen sehr grossen Raum einnehmen, mit einem Fehler, der bei unendlich grossem Volum Null wird, setzen können

$$\varepsilon = E_1(1-x) + E_2 x$$

und
$$T\eta = T\left(R_1(1-x)\,log.\frac{V}{1-x} + R_2 x\,log.\frac{V}{x} + H_1(1-x) + H_2 x\right)$$

woraus
$$\psi = -\int p\,dV + \varphi(x)$$

$$= -\{R_1(1-x) + R_2 x\}\,T\,log.(V-b_x) - \frac{a_x}{V} + \varphi(x)$$

$$= E_1(1-x) + E_2 x - T\{R_1(1-x)\,log.\frac{V}{1-x} + R_2 x\,log.\frac{V}{x}$$
$$+ H_1(1-x) + H_2 x\} + \text{dem Fehler},$$

wo
$$\varphi(x) = E_1(1-x) + E_2 x + T\{R_1(1-x)\,log.(1-x) + R_2 x\,log.x - H_1(1-x) - H_2 x\}.^{1})$$

Der Wert von p enthält x unter einer Form, welche sehr verwickelt scheint. Beachten wir indessen, dass erstens $R_2 = \frac{R_1}{2}$, zweitens dass $\frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{2}$ und drittens, dass wahrscheinlich $a_{1\cdot 2} = 2a_1$, $a_2 = 4a_1$ und $b_2 = 2b_1$, und setzen wir zur Vereinfachung annäherungsweise $b_1 + b_2 - 2b_{1\cdot 2} = 0$, was, wenn der Stoff Gasgestalt hat, nur einen verschwindenden Fehler verursachen kann, so haben wir

$$p = \frac{\left(1-\frac{x}{2}\right)R_1 T}{V - b_1 V_{1\cdot 0}} - p_0 V_{1\cdot 0}^2 \frac{a_1}{V^2}.$$

Nimmt man p_0 zur Druckeinheit und $V_{1\cdot 0}$, das Volum von einem Kilogramm einfacher Molekeln, zur Volumeinheit, so erhält man

$$p = \frac{\left(1-\frac{x}{2}\right)R_1 T}{V - b_1} - \frac{a_1}{V^2}.$$

[1]) $E_1 - E_2$ ist der Energieverlust, welcher durch die Umwandlung von einem Kilogramm einfacher Molekeln in doppelte bedingt wird; ebenso ist $H_1 - H_2$ der entsprechende Entropieverlust.

Der Wert $$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V = 0$$

giebt $$\frac{R_1}{2} \log. \frac{x(V-b)}{(1-x)^2} = \frac{E_1 - E_2}{T} + \frac{R_1}{2} - (H_1 - H_2).$$ [1])

Da $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$ gleich Null sein muss, so wird der scheinbare Kontur der Fläche ψ auf der Ebene ψV die Werte von ψ geben. Man kann sie auch auf der Fläche ψ selbst finden, indem man in jedem senkrecht zur V-Axe geführten Durchschnitt den niedrigsten Punkt sucht. Ist die Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur der einfachen Molekeln (die der doppelten muss, wenn die in Bezug auf die Konstanten gemachten Voraussetzungen richtig sind, die doppelte sein), so muss die erste Falte auf der Fläche ψ vorhanden sein. Die Ebene, welche die Punkte der Binodalkurve berührt, und welche gleichzeitig senkrecht zur Ebene ψV stehen muss, ergiebt die koexistierenden flüssigen und gasförmigen Phasen, und die Mengen der einfachen und doppelten Molekeln. Die Gerade, welche die beiden Berührungspunkte vereinigt, und welche eine Doppeltangente an der Fläche ist, giebt die Koexistenz zweier Phasen in wechselnden Verhältnissen an und zeigt, dass der Druck beim Übergang der gasförmigen Phase in die flüssige unverändert bleibt, ebenso wie dies bei nicht dissociierten Stoffen stattfindet. Entgegen dem, was ich früher angenommen habe, kann somit die Unveränderlichkeit des Druckes nicht als Kennzeichen dafür dienen, ob die einfachen Molekeln sich verbunden haben.

§ 15. Die Dazwischenkunft äusserer Kräfte, wie der Schwere, muss die Regeln ändern, welche zur Erkennung der koexistierenden Phasen dienen können. Bei der Grundbedingung, dass $f \varrho \psi \partial k$ ein Minimum sei, muss man in Betracht ziehen, dass ψ jetzt die Summe der thermodynamischen freien Energie des Gemenges und des Potentials der äusseren Kräfte darstellt, und daher von der Höhe h des Punktes des Gefässes abhängen kann. Die Betrachtungen des § 3 führen alsdann zu den Formeln:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\psi - \mu_1(1-x) - \mu_2 x}{V}\right)}{\partial V}\right)_{x\,h} = 0$$

[1]) Diese Gleichung stimmt mit Rücksicht auf die für p völlig mit den Ergebnissen der Versuche, und dies sogar für Dichten, welche sich wenig von den theoretischen Dichten der einfachen und doppelten Molekeln entfernen. Ich beabsichtige, dies bei anderer Gelegenheit nachzuweisen.

und $$\left(\partial\frac{\frac{\psi-\mu_1(1-x)-\mu_2 x}{V}}{\partial x}\right)_{Vh}=0.$$

Das Integral kann somit eine Funktion von h sein und man kann schreiben

$$\frac{\psi-\mu_1(1-x)-\mu_2 x}{V}=-f(h).$$

Bezeichnen wir mit ψ' die thermodynamische freie Energie, so können wir für konstantes Gewicht des Gemenges die Gleichung setzen

$$\psi=\psi'+gh$$

und die beiden Differentialkoeffizienten, welche gleich Null sein müssen, geben

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\psi}{\partial V}\right)_{xh}=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\psi'}{\partial V}\right)_x=\frac{\psi'+gh-\mu_1-x(\mu_2-\mu_1)}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{Vh}=\left(\frac{\partial\psi'}{\partial x}\right)_V=\mu_2-\mu_1$$

oder $$\psi'+gh-V\left(\frac{\partial\psi'}{\partial V}\right)_x-x\left(\frac{\partial\psi'}{\partial x}\right)_V=\mu_1$$

$$\psi'-V\left(\frac{\partial\psi'}{\partial V}\right)_x-x\left(\frac{\partial\psi'}{\partial x}\right)_V=\mu_1-gh.$$

Die Zahl der Phasen, welche koexistieren können, ist demnach ebenso gross, wie die Zahl der verschiedenen Höhen, welche in dem von dem Gemenge eingenommenen Raume existieren, d. h. unendlich. Sie werden durch die Berührungsebenen angegeben, deren Durchschnitte mit der Ebene $\psi' x$ parallele Gerade mit der unveränderlichen Richtung $\mu_2-\mu_1$ bilden. Die Entfernungen, in welchen die Ebenen die ψ-Axe schneiden, nehmen um gh ab, wenn die Höhe des Teiles des Raumes, auf welchen die Phase sich bezieht, um h zunimmt. Für alle Phasen sind μ_1 und μ_2 gleich, doch sind diese Grössen nicht mehr die Abschnitte der ψ'-Axe durch die Berührungsebenen.

Differenziert man

$$\psi'+pV=\mu_1+x(\mu_2-\mu_1)-gh$$

so erhält man

$$d\psi'+Vdp=-p\,dV+(\mu_2-\mu_1)\,dx+g\,dh,$$

d. h. $Vdp=-g\,dh$ oder $dp=-\varrho g\,dh$, die bekannte Gleichung der Hydrostatik. Nicht nur der Druck, sondern auch die Zusammensetzung des Gemenges ist für die koexistierenden Phasen verschieden. Die Beziehung zwischen den Änderungen von x und h wird wie folgt gefunden.

Aus $\mu_2-\mu_1=C$ folgt

$$\frac{\partial(\mu_2-\mu_1)}{\partial x_p}dx+\frac{\partial(\mu_2-\mu_1)}{\partial p_x}dp=0,$$

oder

$$\frac{\partial(\mu_2-\mu_1)}{\partial x_p}dx=+\varrho g dh\frac{\partial(\mu_2-\mu_1)}{\partial p_x}.$$

Da nun

$$\mu_2-\mu_1=\left(\frac{\partial\psi'}{\partial x}\right)_v$$

so hat man

$$\frac{\partial(\mu_2-\mu_1)}{\partial x_p}=\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2}-\frac{\left(\frac{\partial^2\psi'}{\partial x\,\partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi'}{\partial V^2}}.$$

Ferner

$$\frac{\partial(\mu_2-\mu_1)}{\partial p_x}=\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p.$$

Somit

$$\left\{\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2}-\frac{\left(\frac{\partial^2\psi'}{\partial x\,\partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi'}{\partial V^2}}\right\}dx=\frac{1}{V}g dh\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p.$$

Da $V=\frac{1}{\varrho}$, so hat man

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p=-\frac{1}{\varrho}\left(\frac{d\varrho}{dx}\right)_p$$

und somit

$$\left\{\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2}-\frac{\left(\frac{\partial^2\psi'}{\partial x\,\partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi'}{\partial V^2}}\right\}dx=-\frac{1}{\varrho}g\left(\frac{\partial\varrho}{\partial x}\right)_p dh.$$

Für stabile Phasen ist das erste Glied positiv. Daraus folgt $\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)>0$, wenn $\left(\frac{\partial\varrho}{\partial x}\right)_p<0$, und umgekehrt.

Die durch diese Gleichungen angegebenen Eigenschaften sind sowohl für gasförmige, wie für flüssige Gemenge bekannt. Doch könnte man noch mittelst der Fläche ψ' die Zusammensetzung eines Gemenges, wie Alkohol mit Wasser, in den Lagen von verschiedener Höhe bestimmen, wenn das Gemenge in den Gleichgewichtszustand gelangt ist. Für wenig dichte Gase erhält man den Wert, welcher sich nach der bekannten Regel, das Gemenge als ein Ergebnis der Superposition beider Gase zu betrachten, und den Druck des Gemenges gleich der Summe der Drucke der Bestandteile zu setzen, ergiebt.

Wollte man sich zur Lösung dieser Aufgabe der für eine konstante Zahl von Molekeln geltenden Fläche ψ' bedienen, so hätte man setzen müssen:

$$\psi = \psi' + [M_1(1-x) + M_2 x)]\, gh.$$

Man findet alsdann, dass die Berührungsebene in dem Punkte, welcher die Phase bei $h = 0$ darstellt, die ψ'-Axe in den Entfernungen $\mu_1 M_1$ und $\mu_2 M_2$ vom Anfangspunkt trifft. Für die Phasen in der Höhe h sind diese Strecken $\mu_1 M_1 - M_1 gh$ und $\mu_2 M_2 - M_2 gh$. Ausserdem hat man in diesem Falle

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1 - (M_2 - M_1)\, gh,$$

woraus folgt, dass $\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v + (M_2 - M_1)\, gh$ einen konstanten Wert hat.

Beim gasförmigen Zustande des Gemenges genügt die Fläche ψ' der Beziehung

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = MRT \log. \frac{x}{1-x}.$$

Wirkt demnach die Schwere auf ein Gasgemenge, so muss der Wert $MRT \log. \frac{x}{1-x} + (M_2 - M_1) gh$ konstant sein.

Bezeichnen wir mit x_0 die Zusammensetzung des Gemenges für $h = 0$, so haben wir

$$MRT \log. \frac{x_0}{1-x_0} \cdot \frac{1-x}{x} = (M_2 - M_1)\, gh$$

oder

$$\log. \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-x_0}{x_0} = \frac{gh}{T}\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right),$$

welche Gleichung auch gilt, wenn $\frac{x}{1-x}$ die Zusammensetzung nach Gewicht, anstatt nach der Zahl der Molekeln bedeutet. Selbst wenn man annimmt, dass an der Sonnenoberfläche g etwa 28mal grösser ist, als an der Erdoberfläche, so scheint es doch wenig wahrscheinlich, dass die letzte Gleichung mit der Hypothese sich vereinigen lässt, dass die Schichten der Sonnenatmosphäre so scharf getrennt seien, wie Herr Brester es in seiner letzten Studie über die Erscheinungen an der Oberfläche dieses Gestirnes annimmt. Auch kann man bemerken, dass der hohe Wert der Temperatur die Wirkung der grösseren Anziehung kompensieren wird.

§ 16. Um in allgemeinster Weise die Bedingungen zu untersuchen, welchen die koexistierenden Phasen eines der Wirkung äusserer Kräfte unterworfenen Gemenges genügen müssen, bezeichnen wir wie früher mit ψ' die freie thermodynamische Energie einer Menge $M_1(1-x) + M_2 x$. Die Energie, welche von den äusseren Kräften herrührt, werde durch $M_1(1-x)P_1 + M_2 x P_2$ dargestellt, wo P_1 und P_2 die Potentiale

dieser Kräfte für die Gewichtseinheit jedes dieser Stoffe darstellen. In vielen Fällen sind, wie in den eben untersuchten, diese Grössen einander gleich. In anderen Fällen, wie bei Stoffen unter magnetischer Einwirkung, oder der Anziehung der Gefässwandungen, sind sie ungleich. Doch können sie immer als Funktionen der Koordinaten α, β, γ der Punkte, an welchen die äusseren Wirkungen angreifen, angesehen werden, so dass man $P = \varphi_1(\alpha, \beta, \gamma)$ und $P_2 = \varphi_2(\alpha, \beta, \gamma)$ setzen kann. Die Grösse ψ' hängt nur von x und V ab. Nennt man wieder die ganze freie Energie des Systems ψ, so hat man

$$\psi = \psi' + M_1(1-x)P_1 + M_2 x P_2.$$

Und der Bedingung, dass

$$\int \frac{\psi}{V} dk = \iiint \frac{\psi' + M_1(1-x)P_1 + M_2 x P_2}{V} d\alpha\, d\beta\, d\gamma$$

ein Minimum sei, muss Genüge geschehen, während

$$\iiint \frac{M_1(1-x)}{V} d\alpha\, d\beta\, d\gamma = C_1 \text{ und } \iiint \frac{M_2 x}{V} d\alpha\, d\beta\, d\gamma = C_2.$$

Nach den Regeln der Variationsrechnung kann man Nebenbedingungen Rechnung tragen, indem man die Bedingungen bestimmt, welche den Wert

$$\iiint \frac{\psi - \mu_1 M_1(1-x) - \mu_2 M_2 x}{V} d\alpha\, d\beta\, d\gamma$$

zu einem Minimum machen, wo μ_1 und μ_2 zwei neue Konstanten sind. Der Faktor von $d\alpha\ d\beta\ d\gamma$ ist eine Funktion von x, V, α, β und γ. Doch nur die Differentialquotienten in Bezug auf x und V (α, β und γ konstant gesetzt), sind gleich Null zu setzen. Man hat demnach

$$\frac{\delta\left[\frac{\psi' - M_1(1-x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x(\mu_2 - P_2)}{V}\right]}{\delta V_{x\alpha\beta\gamma}} = 0 \qquad \text{(I)}$$

und

$$\frac{\delta\left[\frac{\psi' - M_1(1-x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x(\mu_2 - P_2)}{V}\right]}{\delta x_{V\alpha\beta\gamma}} = 0. \qquad \text{(II)}$$

Daraus folgt, dass der Wert

$$\frac{\psi' - M_1(1-x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x(\mu_2 - P_2)}{V}$$

weder von x noch von V abhängen kann, d. h. dass man

$$\psi' - M_1(1-x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x(\mu_2 - P_2) = -Vf(\alpha, \beta, \gamma)$$

hat, während nach (I) sein muss

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial V}\right)_x = -f(\alpha, \beta, \gamma)$$

und daher $p = f(\alpha, \beta, \gamma)$

und nach (II) $\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_V = M_2(\mu_2 - P_2) - M_1(\mu_1 - P_1)$.

Die Berechnung der Abschnitte, welche die Berührungsebene an der Fläche ψ' von der ψ-Axe und einer parallelen, durch den Punkt $x = 1$ und $V = 0$ gehenden Geraden, nämlich der Wert $\psi' - x\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v - V\left(\frac{\partial \psi'}{\partial V}\right)$ und $\psi' + (1-x)\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v - V\left(\frac{\partial \psi'}{\partial V}\right)_x$, giebt für den ersten Abschnitt $M_1(\mu_1 - P_1)$, für den zweiten $M_2(\mu_2 - P_2)$. Kennt man demnach für einen Punkt des vom Gemenge eingenommenen Raumes die zugehörige Phase, so findet man die zu jedem anderen Punkt gehörige Phase, indem man die Abschnitte jener beiden Geraden durch die Berührungsebene um $M_1 P_1$ und $M_2 P_2$ vermindert und durch die so erhaltenen beiden Punkte an die Fläche ψ' eine neue Berührungsebene legt. Der Berührungspunkt derselben ergiebt die gesuchte Phase. Diese Konstruktion hat zur Voraussetzung, dass am ersten Punkte die Potentiale P_1 und P_2 gleich Null sind. Auf diese Weise findet man auch x, welches die Zusammensetzung des Gemenges angiebt, sowie den Druck, welchen dieses ausübt. Analytisch wird diese Eigenschaft durch die Gleichung dargestellt:

$$\psi' - x\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_V + pV + M_1 P_1 = C_1, \qquad \text{(III)}$$

$$\psi' + (1-x)\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_V + pV + M_2 P_2 = C_2. \qquad \text{(IV)}$$

Differenziert man die Gleichung (III), so folgt

$$\partial\psi' - \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_V dx + p\,dV + V\,dp - x\,d\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_V + M_1\,dP_1 = 0.$$

Da die Summe der drei ersten Glieder gleich Null, und da $d\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v = -M_2\,dP_2 + M_1\,dP_1$ ist, so wird die Gleichung einfach

$$V\,dp = -\{M_1(1-x)\,dP_1 + M_2\,x\,dP_2\} \qquad \text{(V)}$$

woraus man $\left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_{\beta\gamma}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial \beta}\right)_{\alpha\gamma}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial \gamma}\right)_{\alpha\beta}$, d. h. die bekannten Gleichungen der Hydrostatik ableiten kann.

Ebenso kann man die Änderungen der Zusammensetzung, d. h. die Werte von dx als Funktion der Raumkoordinaten darstellen, indem man $d\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_v$ entwickelt. Man findet (IV)

$$\left\{\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi'}{\partial x\,\partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi'}{\partial V^2}}\right\} dx + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p dp - M_2\,dP_2 + M_1\,dP_1. \qquad \text{(VI)}$$

Als Spezialfall setzen wir $P_1 = 0$; die äusseren Kräfte wirken somit nur auf den zweiten Stoff. Man hat alsdann

$$V dp = - M_2\,x\,dP_2$$

und

$$\left\{\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi'}{\partial x\,\partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi'}{\partial V^2}}\right\} dx = - M_2\,dP_2\left\{1 - \frac{x}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p\right\}. \qquad \text{(VII)}$$

Ist x sehr klein, so reduziert sich der Faktor von xd auf $\frac{MRT}{x(1-x)}$ und man kann setzen

$$\frac{MRT\,dx}{x(1-x)} = - M_2\,dP_2,$$

oder

$$MRT\,log.\frac{x}{1-x} = K - M_2 P_2.$$

Eliminiert man dP_2 und führt dp ein, so erhält man denselben Wert, den der osmotische Druck hat, nämlich

$$\frac{MRT\,dx}{x(1-x)} = \frac{V}{x}\,dp$$

oder

$$\Delta p = \frac{MRT\Delta x}{V}.$$

Diese Gleichung kann folgendermassen ausgesprochen werden: „Ist infolge der Wirkung äusserer Kräfte auf einen der Stoffe, aus denen ein Gemenge besteht, ein Unterschied der Konzentrationen an zwei sich berührenden Punkten gleich Δx, so entsteht ein Druckunterschied, welcher — für geringe Konzentrationen — gleich dem Druck, welchen eine Anzahl Δx von Molekeln im gasförmigen Zustande gegen die Wände eines Gefässes ausüben würde, dessen Volum V ist."

§ 17. Vergleicht man den Wert von $\frac{dp}{dx}$, welcher sich aus der Gleichung (VII) ergiebt, nämlich

$$\left\{\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi'}{\partial x\,\partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi'}{\partial V^2}}\right\} = \frac{dp}{dx}\left\{\frac{V}{x} - \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p\right\}$$

und den Wert von $\frac{dp'}{dx'}$, welcher früher für den Fall gefunden wurde,

dass man von zwei koexistierenden Phasen (Flüssigkeit und Gas) zu zwei anderen, wenig verschiedenen übergeht, nämlich

$$\left\{\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2}-\frac{\left(\frac{\partial^2\psi'}{\partial x\,\partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi'}{\partial V^2}}\right\}=\frac{dp'}{dx'_1}\left\{\frac{V_2-V_1}{x_2-x_1}-\left(\frac{\partial V}{\partial x'_1}\right)_p\right\}$$ [1])

so ergiebt sich für $x=x_1$

$$\frac{dp}{dx_1}\left\{\frac{V_1}{x_1}-\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p\right\}=\frac{dp'}{dx'_1}\left\{\frac{V_2-V_1}{x_2-x_1}-\left(\frac{\partial V_1}{\partial x'_1}\right)_p\right\} \qquad \text{(VIII)}$$

Indem man $dx_1=dx'_1$ setzt, kann man aus dieser Gleichung das Verhältnis der Drucke ableiten, welche in jedem einzelnen Falle angewendet werden müssen, um von dem einen Konzentrationszustand zum anderen überzugehen.

Die Gleichung vereinfacht sich ungemein, wenn man x selbst sehr klein setzt. Man erhält dann

$$V_1\,dp=V_2\,dp'\frac{x_1}{x_2-x_1}.$$

Ist der zweite Stoff von der Beschaffenheit, dass er nicht in Dampf übergeht, so ist $x_2=0$, und die Gleichung wird

$$V_1\,dp=-V_2\,dp',$$

wo V_1 ein Flüssigkeitsvolum, V_2 ein Gasvolum darstellt; $-\frac{dp'}{dx}$ ist die Erniedrigung des Druckes für eine molekulare Menge und $\frac{dp}{dx}$ die oben erklärte Grösse. Ist x sehr klein, so erhält $\frac{dp'}{dx}$ eine sehr einfache Gestalt. Man kann dann nämlich setzen

$$\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2}-\frac{\left(\frac{\partial^2\psi'}{\partial x\,\partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi'}{\partial V^2}}=\frac{MRT}{x(1-x)}$$

oder

$$(x_2-x_1)\frac{MRT}{x_1(1-x_1)}=\frac{dp'}{dx'_1}V_2.$$

Da aber V_2 ein Gasvolum darstellt, und da $MRT=p'V_2$, so kann man ferner schreiben

$$p'\frac{x_2-x_1}{x_1}=\frac{dp'}{dx_1}.$$

[1]) Siehe die Gleichungen A, Seite 143.

Geht der zweite Stoff nicht in Dampf über, und ist demgemäss $x_2 = 0$, so hat man

$$\frac{dp'}{dx} = -p'.$$

Diese Gleichung drückt die bekannte Regel für die Erniedrigung des Druckes aus, welchen die Stoffe hervorbringen, die nicht in die gasförmige Phase übergehen:

„Die Druckverminderung für eine Anzahl Δx von Molekeln beträgt $p\Delta x$."

Man sieht aber, dass, sowie x_2 nicht gleich Null, oder wenigstens in Bezug auf x_1 unmerklich ist, die Regel falsch ist; — es kann selbst Druckvermehrung statt der Verminderung eintreten.

Die oben dargelegten Betrachtungen gestatten die Umstände anzugeben, welche bestimmen, ob x_2 gleich Null sein kann.

Die Gleichheit von $\left(\frac{\delta \psi'}{\delta x}\right)_v$ für die zwei Phasen ergiebt

$$MRT\,log.\frac{x_1}{1-x_1} + MRT\frac{\frac{\delta b}{\delta x}}{V_1 - b} - \frac{\delta a}{\delta x}\cdot\frac{1}{V_1}$$

$$= MRT\,log.\frac{x_2}{1-x_2} + \frac{MRT\frac{\delta b}{\delta x} - \frac{\delta a}{\delta x}}{V_2 - b}$$

oder

$$MRT\,log.\frac{x_1}{1-x_1}\cdot\frac{1-x_2}{x_2} = \frac{\delta a}{\delta x}\cdot\frac{1}{V_1} - MRT\frac{\frac{\delta b}{\delta x}}{V_1 - b}.$$

Damit $\frac{x_1}{x_2}$ sehr gross sei, muss $\frac{da}{dx}$ einen sehr bedeutenden positiven Wert haben, oder $a_{1\cdot 2}$ sehr viel grösser sein, als a_1. Ein Wert von x_2, welcher genau gleich Null wäre, ist ebensowenig mit dieser Theorie vereinbar, wie die Existenz eines Stoffes, welcher absolut nichtflüchtig wäre, es mit den bisherigen Molekulartheorien ist.

§ 18. Die Fälle, wo einer der beiden Stoffe der Bedingung unterworfen ist, dass er, sei es vollständig oder teilweise, einen bestimmten Raum einnimmt, während der andere Stoff nach den Bedingungen des Gleichgewichts sich frei im ganzen Raume verbreiten kann, lassen sich nach dieser Theorie behandeln, wenn man eine der beiden Bedingungen unbestimmt lässt, welchen die Punkte, in denen die Berührungsebene die beiden ψ-Axen trifft, genügen müssen. Sei der von uns als erster bezeichnete Stoff der, welcher sich frei im ganzen Raume verbreiten kann. Der Abschnitt, welcher die Berührungsebene von der ersten ψ-Axe abtrennt, nämlich $\mu_1 M_1$, wird dann derselbe für die beiden Teile

des Raumes sein, während $\mu_2 M_2$ in beiden verschiedene Werte haben kann. Es sei die erste Phase, und die Zusammensetzung der zweiten gegeben. Man hat alsdann nur an die Fläche ψ eine Berührungsebene zu legen, welche von der ersten ψ-Axe einen Teil, gleich dem von der Berührungsebene für die erste Phase abgeschnittenen, abtrennt, während ausserdem der Berührungspunkt zur Ordinate den Wert x hat, welcher die gegebene Zusammensetzung ausdrückt. Die Stellung der Ebene giebt dann an, um wie viel der Wert von p von dem der gegebenen Phase abweichen muss.

Sei für die erste Phase $x=0$ und $p_1 - \Delta p_1$ der Druck, welch letzterer kleiner als der Dampfdruck p_1 der Flüssigkeit sein soll. Bezeichnen wir mit A den Axenabschnitt ψ für $x=0$ und $\Delta p_1 = 0$. Man hat für die erste Phase

$$M_1 \mu_1 = A - V_2 \Delta p_1.$$

Die zweite Phase sei eine flüssige, für welche $x = x_1$; auch nehmen wir an, dass der Druck um Δp_2 grösser sei, als der Dampfdruck der Flüssigkeit, und dass das Volum V_1 betrage.

Aus $$V_1 \Delta p_2 = \Delta\mu_1 M_1 + x_1 \Delta(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

folgt $$\mu_1 M_1 = A + V_1 \Delta p_2 - x_1 \Delta(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

oder $$V_1 \Delta p_2 + V_2 \Delta p_1 = x_1 \Delta(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1). \qquad (A)$$

Der Wert von $x_1 \Delta(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$ lässt sich mit Hülfe der beiden Gleichungen erlangen, welche sich auf die Koexistenz der flüssigen und gasförmigen Phase beziehen, nämlich, wenn Δp die Erniedrigung des Druckes ist,

$$-V_2 \Delta p = \Delta\mu_1 M_1 + x_2 \Delta(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

und $$-V_1 \Delta p = \Delta\mu_1 M_1 + x_1 \Delta(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

oder $$(V_2 - V_1)\Delta p = (x_1 - x_2)\Delta(\mu_2 M_2 = \mu_1 M_1)$$

und wenn der zweite Stoff dem Dampfe nicht beigemengt ist

$$(V_2 - V_1)\Delta p = x_1 \Delta(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1).$$

Ebenso wird die Gleichung (A)

$$V_1 \Delta p_2 + V_2 \Delta p_1 = (V_2 - V_1)\Delta p$$

oder $$V_1(\Delta p_2 + \Delta p) = V_2(\Delta p - \Delta p_1).$$

Sei $\Delta p_1 = \Delta p$, so hat man $\Delta p_2 = -\Delta p$; zwischen den beiden Teilen des Raumes findet somit kein Druckunterschied statt.

Es sei $\Delta p_1 = 0$; dann ist

$$V_1 \Delta p_2 = (V_2 - V_1)\Delta p.$$

Dies tritt ein, wenn ausser der Lösung im übrigen Teil des Raumes sich das Lösungsmittel in reinem Zustande unter dem Druck des gesättigten Dampfes, sei es als Dampf, sei es als Flüssigkeit befindet. Diese Grösse ist der von van't Hoff entdeckte „osmotische Druck".

Wenn Δp_2 kleiner als $\frac{V_2 - V_1}{V_1}\Delta p$, aber immer noch positiv ist, so findet Gleichgewicht statt, wenn die erste Phase eine gasförmige ist, deren Druck kleiner ist, als der des gesättigten Dampfes, aber grösser, als der Dampfdruck in Gegenwart der freien Lösung.

Die Gleichung (B) kann in die Form

$$V_1(\Delta p_2 + \Delta p_1) = (V_2 - V_1)(\Delta p - \Delta p_1)$$

gebracht werden. Da $\Delta p_2 + \Delta p_1$ den Unterschied des Druckes in den beiden Teilen des Raumes, und $\Delta p - \Delta p_1$ den Überschuss des Druckes im freien Raume über den Druck des gesättigten Dampfes darstellt, so folgt, dass beide Unterschiede in gleichem Verhältnis sich ändern müssen. Doch ist die letzte Beziehung nur gültig, wenn die Unterschiede klein bleiben, weil nur unter diesen Bedingungen V_2 als konstant angesehen werden darf.

Anhang, enthaltend einige Bemerkungen über den Gang der Spinodalkurve.

§ 19. Die Gleichung der Projektion der Spinodalkurve der Fläche (ψ, x, V) ist durch die Bedingung gegeben

$$\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}\right)_x - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial V}\right)^2 = 0,$$

welche nach unseren Annahmen auf die nachstehende Beziehung führt.

$$\left|\frac{MRT}{x(1-x)} + \frac{MRT}{V-b}\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + \frac{MRT}{(V-b)^2}\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)^2 - \frac{1}{V}\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\right| \left|\frac{MRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}\right| - \left|\frac{MRT}{(V-b)^2}\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{1}{V^2}\frac{\partial a}{\partial x}\right|^2 = 0 \qquad (A)$$

oder

$$\left|\frac{MRT}{x(1-x)} + \frac{MRT\,\partial^2 b}{V-b\,\partial x_2} - \frac{1}{V}\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\right| \left|\frac{MRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}\right| - \frac{2MRT}{(V-b)^2}\frac{1}{V^2}\frac{\partial b}{\partial x}\left[\frac{a}{V}\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{\partial a}{\partial x}\right] - \frac{1}{V^4}\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2 = 0.$$

Für $x = 0$ und $x = 1$ wird die Gleichung durch Punkte befriedigt, für welche man gleichzeitig hat

$$\frac{MRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} = 0,$$

d. h. durch die Inflexionspunkte der Kurven ψ der isolierten Stoffe. Man hat auf diese Weise vier Punkte bestimmt, welche auf der V-Axe und auf der Parallelen zu ihr in der Entfernung $x = 1$ liegen.

Um zu untersuchen, ob die Kurve $V = b_x$ Punkte der Spinodalkurve enthält, bemerken wir zuerst, dass dies nur möglich ist, wenn

$\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$ von Null verschieden ist. Denn die zweite der Gleichungen (A) reduziert sich nach der Multiplikation mit $(V-b)^3$ für $V=b$ auf

$$M^2R^2T^2\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}=0.$$

Wenn thatsächlich im Grenzfall, wie das wahrscheinlich ist, das Volum des Gemenges sich dem der Molekeln nähert, d. h. dem Werte $\{b_1(1-x)+b_2x_2\}$, so verschwindet $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$. Was den Ausdruck für b_x anlangt, zu welchem die Theorie für grosse Volume führt, nämlich

$$b_x=b_1(1-x)^2+2b_{1\cdot 2}x(1-x)+b_2x^2,$$

so kann er geschrieben werden

$$b_x=b_1(1-x)+b_2x+(2b_1b_2-b_1-b_2)x(1-x)$$

und man sieht, dass $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}=0$ wird, wenn man $2b_{1\cdot 2}=b_1+b_2$ setzen kann.

In diesem Fall verlangt die Frage, ob die Kurve $V=b_x$ Punkte enthält, welche der Spinodalkurve angehören, eine besondere Untersuchung.

Multiplizieren wir die zweite Gleichung A mit $(V-b)^2$ und setzen dann $V=b$, so haben wir

$$\frac{MRT}{x(1-x)}-\frac{1}{b}\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}+\frac{2}{b^2}\frac{\partial b}{\partial x}\cdot\frac{\partial a}{\partial x}-\frac{2a}{b^3}\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)^2=0$$

oder

$$\frac{MRT}{x(1-x)}=\frac{\partial^2\frac{a}{b}}{\partial x^2}.$$

Die Werte von x, welche diese Gleichung befriedigen, zeigen die Punkte an, an welchen die Spinodalkurve der Geraden $V-b$ begegnet.

Die Bedingung, dass zwei Durchschnittspunkte zusammenfallen, führt zu der Gleichung

$$b_x(1-2x)=3x(1-x)\frac{\partial b_x}{\partial x}$$

oder

$$\left(\frac{x}{1-x}\right)^2+2\frac{b_2-b_1}{b_2}\frac{x}{1-x}-\frac{b_1}{b_2}=0,$$

welche eine positive Wurzel hat, nämlich für $b_2>b_1$

$$\frac{x}{1-x}=\frac{-(b_2-b_1)+\sqrt{b_1^2+b_2^2-b_1b_2}}{b_2}$$

oder

$$x=\frac{b_2-\sqrt{b_1^2+b_2^2-b_1b_2}}{b_2-b_1}\quad\text{und}\quad 1-x=\frac{-b_2+\sqrt{b_1^2+b_2^2-b_1b_2}}{b_2-b_1}$$

Die Gleichung $$\frac{MRT}{x(1-x)} = \frac{\partial^2 \frac{a}{b}}{\partial x^2}$$

lässt sich auch auf die folgende zurückführen

$$MRT = 2 b_1^{\,2} b_2^{\,2} \left\{ \frac{a_2}{b_1^{\,2}} + \frac{a_2}{b_2^{\,2}} - \frac{2 a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2} \right\} \frac{x(1-x)}{b_x^{\,3}}. \qquad (a)$$

Setzt man in das zweite Glied den Wert von x, welcher der Koinzidenz der Durchschnittspunkte entspricht, so giebt die Gleichung den Wert T, für welchen die Spinodalkurve die Kurve $V = b$ berührt. Für kleinere Werte von T findet ein Durchschnitt statt; für grössere Werte enthält die Fläche ψ nicht den Faltenpunkt und somit auch nicht die zweite Falte. Somit existiert für den Fall $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} = 0$ eine Temperatur, oberhalb welcher die beiden Stoffe sich vollständig mischen. Diese Temperatur, welche man die „kritische Temperatur der vollständigen Mischung" nennen könnte, fällt auf den absoluten Nullpunkt, wenn

$$\frac{a_1}{b_1^{\,2}} + \frac{a_2}{b_2^{\,2}} - \frac{2 a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2} \leqq 0.$$

Setzen wir $$\frac{a_1}{b_1^{\,2}} + \frac{a_2}{b_2^{\,2}} - \frac{2 a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2} + k = 0,$$

wo R positiv ist und bis Null abnehmen kann, so finden wir

$$\frac{b_2}{b_1} = \frac{a_{1\cdot 2} \pm \sqrt{a_{1\cdot 2}^{\,2} - a_1 (a_2 + k)}}{a_1}.$$

Der kleinste Wert von $a_{1\cdot 2}$, welcher bei jeder Temperatur eine vollständige Vermischung gestattet, ist also

$$a_{1\cdot 2} = \sqrt{a_1 a_2}.$$

Man sieht, dass für $2 a_{1\cdot 2} < a_1 + a_2$ sich die beiden Stoffe vollständig mischen können, welches auch die Temperatur sei. Sowie jedoch $a_{1\cdot 2}$ unter $\sqrt{a_1 a_2}$ fällt, kann die Mischung nur oberhalb einer bestimmten Temperatur erzielt werden.

§ 20. Man kann dem Ausdruck $\frac{a_1}{b_1^{\,2}} + \frac{a_2}{b_2^{\,2}} - \frac{2 a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}$ eine ziemlich einfache Deutung geben. Betrachten wir die Trennungsfläche der beiden nicht gemischten Flüssigkeiten beim absoluten Minimum des Volumens. Die Grössen $\frac{a_1}{b_1^{\,2}}$ und $\frac{a_2}{b_2^{\,2}}$ stellen dann die Kräfte dar, welche die Molekeln verhindern, durch die Trennungsfläche zu gehen, während $2 \frac{a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}$ die Kraft darstellt, welche den Durchgang befördert. Ist keine Molekularbewegung vorhanden, so entspricht die Gleichung

$$\frac{a_1}{b_1^2}+\frac{a_2}{b_2^2}-\frac{2a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}=0$$

dem Gleichgewicht dieser Kräfte. Doch genügt die geringste Molekularbewegung, um den Durchgang der Molekeln durch die Trennungsfläche und somit die Vermischung der Flüssigkeiten hervorzurufen. Für positive Werte von $\frac{a_1}{b_1^2}+\frac{a_2}{b_2^2}-\frac{2a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}$ muss die Molekularbewegung ein bestimmtes Mass überschreiten, um die Mengung zu bewirken. Die Gleichung (a) oder

$$MRT=2b_1^2 b_2^2\left(\frac{a_1}{b_1^2}+\frac{a_2}{b_2^2}-\frac{2a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}\right)f(b_1 b_2)$$

ergiebt die Temperatur, welche der erforderlichen Molekularbewegung entspricht.

Die Gleichung (a) gestattet noch eine andere einfache Deutung. Die Grösse $-\frac{a_x}{b_x}$ stellt die potentielle Energie dar, welche das Gemenge beim absoluten Minimum seines Volums besitzt. Für die nicht gemengten Stoffe sind $-(1-x)\frac{a_1}{b_1}$ und $-x\frac{a_2}{b_2}$ dieselben Grössen. Daraus folgt, dass

$$-\frac{a_x}{b_x}+(1-x)\frac{a_1}{b_1}+x\frac{a_2}{b^2}$$

die Zunahme der potentiellen Energie angiebt, welche durch die Mengung hervorgebracht wird. Ist sie negativ, so erfolgt die Mengung von selbst, ohne Dazwischenkunft einer Molekularbewegung, d. h. bei jeder, auch der niedrigsten Temperatur.

Da
$$\frac{a_x}{b_x}=\frac{a_1(1-x)^2+2a_{1\cdot 2}x(1-x)+a_2x^2}{b_1(1-x)+b_2x}$$
$$=(1-x)\frac{a_1}{b_1}+x\frac{a_2}{b_2}+\frac{x(1-x)}{b_1(1-x)+b_2x}\left\{\frac{2a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}-\frac{a_1}{b_1^2}-\frac{a_2}{b_2^2}\right\}b_1 b_2,$$

so ist der letzte Teil des letzten Gliedes der Energieverlust, welcher durch die Mengung beider Stoffe bedingt wird.

Ein positiver Wert von $\frac{a_1}{b_1^2}+\frac{a_2}{b_2^2}-\frac{2a_{1\cdot 2}}{b_1 b_2}$ zeigt ebenso, dass die Mengung unter Zunahme der potentiellen Energie erfolgt; sie muss somit durch die Molekularbewegung hervorgebracht werden, und die Gleichung (a) giebt die untere Grenze der dazu erforderlichen Temperatur an. Es wird überflüssig sein, zu bemerken, dass die vorstehenden Betrachtungen sich auf die Bildung eines vollständigen Gemenges beziehen; eine teilweise Mengung muss bei jeder Temperatur stattfinden.

§ 21. Wenn man den zweiten Differentialquotienten von b nach x

gleich Null setzen kann, so kann die Gleichung der Spinodalkurve wie folgt geschrieben werden:

$$MRTV^3 - 2a(V-b)^2 = \frac{\frac{x(1-x)}{2a}\left(V\frac{\partial a}{\partial x} - 2a\frac{\partial b}{\partial x}\right)^2}{1 - \frac{x(1-x)}{2aMRTV}\left(2a\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2\right)} \quad (1)$$

Der Faktor im Nenner $2a\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2$ hat einen von x unabhängigen Wert, nämlich $4(a_1 a_2 - a_{1\cdot 2}{}^2)$. In dem besonderen Fall, dass $a_1 a_2 = a_{1\cdot 2}{}^2$, ist die Gleichung (1) vom dritten Grade in Bezug auf V. Von den drei Werten von V, welche somit gegebenen Werten von x und T entsprechen, giebt es indessen einen, welcher ausserhalb der Fläche ψ belegen ist, weil er $V < b$ ergiebt. Setzt man $x = 0$ oder $x = 1$, d. h. macht man das erste Glied der Gleichung gleich Null, erhält man für einen einheitlichen, nicht zerlegbaren Stoff drei Werte von V, welche den Koeffizienten $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ gleich Null machen. Einer dieser Werte ist reell, aber $< b$, und entspricht somit keinem möglichen Falle. Die beiden anderen sind reell für Temperaturen unterhalb der kritischen, imaginär oberhalb derselben.[1]) Die reellen Wurzeln der Gleichung (1) liegen ausserhalb der Wurzeln der Gleichung, welche man beim Verschwinden des zweiten Gliedes erhält, und zwar um so mehr, je mehr letzteres zunimmt. Der Wert dieses zweiten Gliedes, welches für $x = 0$ und $x = 1$ Null ist, erreicht in der Mitte des Gebietes ein Maximum, welches indessen mit $x = \frac{1}{2}$ nicht zusammenfällt.

Für $a_1 \cdot a_2 < a_{1\cdot 2}{}^2$ wird die Gleichung vom vierten Grade in V, indessen ist die neue Wurzel negativ und hat daher für unsere Aufgabe keinerlei Bedeutung. Da der Nenner des zweiten Gliedes einen Wert > 1 hat, nähern sich die beiden Zweige der Binodalkurve, mit anderen Worten, sie entfernen sich weniger von den beiden Zweigen, die durch die Projektionen der Inflexionspunkte der senkrechten Durchschnitte der Fläche gebildet werden. In diesem Falle bilden also die beiden Zweige der Binodalkurve Kurven, welche das Gebiet ohne besonders ausgeprägte Inflexionen nach der Seite der kleinen Volume durchschreiten. Daraus folgt, dass die Fläche nur eine Falte aufweist.

Wenn im Gegenteil $a_1 a_2 > a_{1\cdot 2}{}^2$ und daher das zweite Glied des Nenners wegen seines Zeichens negativ bleibt, so kann das zweite Glied

[1]) Die kritische Temperatur eines einheitlichen Stoffes ist nach unserer Bezeichnungsweise gegeben durch $MRT = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}$.

der Gleichung (1) einen erheblichen Wert erhalten und die beiden Zweige können sich beträchtlich von einander entfernen. Die Trennung spricht sich besonders deutlich an der Seite der kleinen Volume aus, die Spinodalkurve kann die Gerade $V-b$ schneiden und alsdann tritt notwendigerweise die zweite Falte auf.

Obwohl demnach das Zeichen von $a_1 a_2 - a_{1\cdot 2}{}^2$ von vorwiegendem Einfluss auf die Gestaltung der Fläche erscheint, und obwohl z. B. die Zahl der Wurzeln $V>0$ der Gleichung vierten Grades in V nach dem Werte dieses Binoms veränderlich ist, lässt eine eingehendere Untersuchung erkennen, dass für die Zweige der auf die Ebene xV projizierten Binodalkurve, welche uns vom praktischen Standpunkte aus interessieren können, weil sie die Projektionen der reellen Punkte der Fläche ψ sind, das Zeichen von $\frac{\partial^2 \frac{a}{b}}{\partial x^2}$ ein noch wichtigeres Kennzeichen abgiebt.

Bei tiefen Temperaturen und wenn $a_1 a_2 > a_{1\cdot 2}{}^2$, kann zwischen den beiden genannten Zweigen eine geschlossene Kurve existieren, welche die Punkte anzeigt, oberhalb deren die Fläche nach allen Seiten konkav ist.

Sowie die Temperatur über die kritische Temperatur eines der beiden Stoffe hinausgeht, umfasst die Spinodalkurve nicht mehr die ganze Breite des Gebietes; man kann ihre äussersten Grenzen finden, indem man die Punkte aufsucht, für welche die Gleichung (1) ergiebt

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) = \infty.$$

Die auf S. 143 meiner Schrift „Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes" verzeichneten Beobachtungen können durch den Gang der Spinodalkurve in diesem Falle erklärt werden. Es zeigt sich dann aber, dass in diesem Falle die beiden Falten, welche wir in der Fläche unterschieden haben, in Bezug auf ihre Bildungsweise anders angesehen werden müssen. Wenn die kritische Temperatur des Gemenges (bestimmt durch den Wert von $\frac{a}{b}$) regelmässig von einem Stoffe zum anderen abnimmt, so bilden sie sich folgendermassen. Es sei $T_{k_2} > T_{k_1}$. Für einen Wert von T, welcher etwas unter T_{k_2} liegt, bildet sich für $V = 3b_1$ eine Falte, deren Faltenpunkt bei fallender Temperatur sich nicht nur in der Richtung der Falte verschiebt, sondern auch noch, z. B. im Falle eines Gemenges von CO^2 und ClH, nach der Seite der kleinen Volume abweicht.

In der Figur 5 ist die voll ausgezogene Linie die Binodalkurve und die punktierte die Spinodalkurve für eine Temperatur, welche sich dem Werte T_{k_1}

zu nähern beginnt. Auch in diesem Falle kann man die koexistierenden Phasen finden, indem man jedesmal eine Doppeltangentialebene legt. Die Punkte A und B bilden das erste Paar zusammengehöriger Punkte. Während aber auf der Seite von A die aufeinander folgenden Punkte sich nahe bleiben, entfernen die auf der Seite von B befindlichen sich bald merklich. Von beiden Seiten treffen sich die Punkte in C. Beim Punkte P, wo die Tangente an der Binodalkurve parallel der Volumaxe ist, liegt die Grenze der Gemenge, welche bei der gegebenen Temperatur zwei verschiedene Phasen bilden können. Der Punkt P stellt die Phase dar, welche man den kritischen Punkt des Gemenges nennt. Doch genügt diese Temperatur keineswegs dem Wert $\frac{8}{27}\frac{a}{b}$. Für diesen letzteren Wert kann der Punkt P sogar in das Gebiet der labilen Zustände fallen.

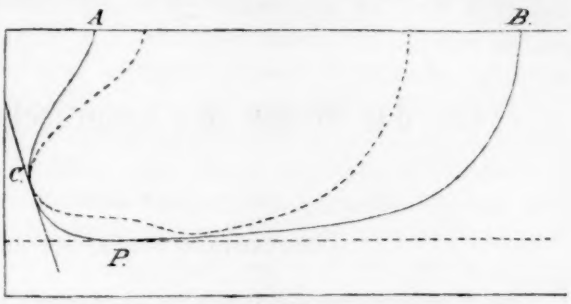


Fig. 5.

Der Punkt P wird bestimmt, indem man in die Gleichung

$$\frac{dp}{dx}\left\{\frac{V_2 - V_1}{x_2 - x_1} - \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p\right\} > 0$$

die Bedingung einführt

$$\frac{V_2 - V_1}{x_2 - x_1} = \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p,$$

woraus

$$\frac{dp}{dx_2} = \infty.$$

Bei dieser Temperatur aber, oder bei einer tieferen, in der Nachbarschaft von P, hat sich bereits eine seitliche Abweichung gebildet, und schon bevor die Temperatur auf T_{k_1} gesunken ist, hat sich der Faltenpunkt auf der ersten Binodalkurve gezeigt. Die Gestalt, welche für sehr niedrige Temperaturen das Aussehen einer einzigen Falte hat, ist in Wirklichkeit eine doppelte Falte, wobei die zweite Falte nur einen Teil der ersten bildet.

Wenn $\frac{a}{b}$ einen Maximal- oder Minimalwert hat, so wird der Fall noch verwickelter. Es kann dann geschehen, dass die Binodalkurve in zwei getrennte Teile zerfällt.

Über das Wesen des osmotischen Drucks.

Von

J. H. van't Hoff.

(Antwort an Herrn Lothar Meyer.)

Zur Beantwortung der Bemerkungen meines hochverehrten Gegners möchte ich in erster Linie hervorheben, dass, falls der osmotische Druck durch meine Auffassung desselben als Folge vom Molekularstoss des gelösten Körpers unrichtig interpretiert ist, dennoch die Wahl eines anderen Namens mir ungeeignet erscheint. Die Interpretation ist dann zu streichen, und dazu bin ich wonötig gern bereit, aber der Druck, um welchen es sich bei meinen Betrachtungen handelt, fällt mit dem bis dahin als osmotischen Druck beschriebenen zusammen und schliesst sich also auch der von Herrn Meyer gegebenen Definition vollkommen an. Es handelt sich bei dieser Definition um eine experimentell bestimmbare Grösse, die man, ohne sich um das Wesen derselben zu kümmern, in thermodynamische Entwickelungen einführen kann. Dies habe ich denn auch gethan, faktisch ohne mich über dieses Wesen zu äussern, oder gar bestimmte Vorstellungen davon zu haben (Études de dyn. chim. 189. Kon. Svenska Akad. 1885. 42).

Dann aber trat die Sache in ein zweites Stadium und, falls ein Fehler meinerseits vorliegt, scheint sich derselbe hier eingeschlichen zu haben und nicht bei der Wahl des obigen Namens. Der osmotische Druck verdünnter Lösungen zeigte sich, anfangs scheinbar zufällig, dann aber bei stetig wachsender Zahl von Fällen, dem Gasdruck gleich; das ging aus den direkten Bestimmungen Pfeffers, wie auch aus der Arbeit Raoults über Gefrierpunkts- und Tensionsbestimmungen hervor; es liess sich theoretisch aus Henrys Gesetz herleiten, während Widersprüche durch Arrhenius' Entdeckung der elektrolytischen Dissociation fortfielen. Praktisch war danach der osmotische Druck eines Körpers in verdünnter Lösung derselbe, wie sein Gasdruck: der Druck des Sauerstoffgases findet sich also der Grösse nach im osmotischen Druck seiner Lösung wieder. Die Vermutung, beide seien auf Molekularstoss derselben Körper in verschiedenen Zuständen zurückzuführen, lag also hand-

greiflich nahe, zumal wenn man berücksichtigt, dass in beiden Fällen der Druck wesentlich ähnlichen Ursprunges ist: er verhindert den Körper, als Gas oder Lösung, sich in der Umgebung, worin er befindlich ist, auszubreiten, das eine Mal im leeren Raume, das andere Mal im Lösungsmittel; er wäre also in beiden Fällen als Diffusionsdruck zu bezeichnen. Hiermit ist jedoch, und dem stimme ich vollkommen bei, diese Vermutung keineswegs bewiesen; sie wurde auch von mir in meiner Abhandlung über die Analogie von Lösungen und Gasen (d. Zeitschr. **1**, 481) nicht als bewiesen angesehen oder als Beweismittel benutzt, sondern nur als Mittel, um die Einsicht in benannte Analogie zu erleichtern.

Seitdem scheint mir aber, und darin entfernen sich wieder unsere Ansichten, diese Vermutung nicht an Berechtigung verloren zu haben. Die Gleichheit von osmotischem und Gasdruck, welche bestehen muss, falls die molekulare Gefrierpunktserniedrigung sich auf $0{\cdot}02\frac{T^2}{W}$ ergiebt, ist bis dahin für 17 Lösungsmittel[1]) und zahllose darin gelöste Substanzen nachgewiesen und erst neulich[2]) ist eine kinetische Theorie für Mischungen zweier Körper entwickelt worden, woraus für verdünnte Lösungen die Gesetze des osmotischen Druckes als allgemein gültig hervorgehen. Vergleicht man nun bei dieser Sachlage Gase mit Lösungen, um zu erfahren, ob bei letzteren der osmotische Druck vom Molekularstoss des gelösten Körpers herrührt, wie ich vermutet, oder vom Lösungsmittel, wie Herr Meyer meint, so handelt es sich nur noch darum, bei Gasen eine Erscheinung herbeizuführen, welche dem Entstehen vom osmotischen Druck vergleichbar ist. Der einfache, von Herrn Meyer angeführte Versuch mit der Thonzelle, welche, gefüllt mit Luft, in eine Wasserstoffatmosphäre gebracht wird, genügt diesen Erfordernissen nicht; er ist dahin abzuändern, dass die Zellwand für Luft wohl, für Wasserstoff aber nicht durchlässig ist und vereinfacht sich, falls statt Luft ein einziger Körper, z. B. Stickstoff, gewählt wird. Bringen wir diese Zelle, auf deren Wand der Stickstoff also einen Druck p ausübt, in eine Wasserstoffatmosphäre, so tritt Wasserstoff ein, bis dessen Druck innerhalb und ausserhalb der Zelle gleich ist. Es kommt jetzt also der Druck p als Überdruck zur Geltung und diesen Überdruck, wiewohl er durch Eindringen von Wasserstoff veranlasst wird, kann man doch mit vollem Recht dem Stickstoff

[1]) Wasser, Essigsäure, Ameisensäure, Benzol, Nitrobenzol, Bromäthylen, van't Hoff, diese Zeitschr. **1**, 497. Phenol, Naphtalin, Palmitinsäure, Caprinsäure, Stearinsäure, Laurinsäure, p-Toluidin, Diphenyl, Thymol, Urethan, Azobenzol, Eykman, diese Zeitschr. **2**, 964; **3**, 113, 208; **4**, 518.

[2]) Van der Waals, Arch. Neérl. 1890, S. 1 und die vorige Abhandlung.

zuschreiben, da der schliesslich beiderseits bestehende Wasserstoffdruck derselbe ist. Auch würde es keineswegs eine unrichtige Vorstellung der beschriebenen Sachlage sein zu behaupten, „dass der Wasserstoff als hindurchgehend keinen Überdruck auf die Zellwand ausübt und daher der osmotische Druck ganz vom Stickstoff herrührt, welcher nicht hindurchgehen kann".

Von diesem mit Gasen angestellten Versuche, welcher erlaubt, in das Wesen des entstandenen Überdrucks einen klaren Einblick zu gewinnen, führt nun ein einfacher Weg zur osmotischen Erscheinung: man braucht nur die Wasserstoffatmosphäre zu verdichten, während die Stickstoffkonzentration dieselbe bleibt. Anfangs gelten noch die einfachen Gasgesetze, der Überdruck bleibt sich gleich und rührt noch offenbar vom Stickstoff her, wie soeben gesagt. Dann wird die Wasserstoffdichte so, dass nur mit Rücksicht auf Molekularvolum und Attraktion die Erscheinungen erklärbar sind; dennoch lehrt auch dann die Theorie[1]), dass der Überdruck derselbe bleibt. Schliesslich hat der Wasserstoff Flüssigkeitsdichte bekommen; wir haben vor uns eine Lösung von Stickstoff in Wasserstoff in einer nur für letzteres Gas durchlässigen Zelle; der Überdruck ist osmotischer Druck geworden, aber immer noch so gross, das zeigen jetzt Theorie und Thatsache, als anfangs, wo er offenbar vom Stickstoff herrührte. Ohne hiermit bewiesen zu haben, dass auch jetzt der Druck vom gelösten Stickstoff herrührt, ist doch kaum annehmbar, dass eben jetzt der Wasserstoff diese Rolle übernommen habe, wie Herr Meyer meint. Noch immer will der Stickstoff sich in der Umgebung, worin er befindlich und die jetzt dicht mit Wasserstoff angefüllt ist, verbreiten; die Wand verhindert ihn noch immer daran, daher der ungeänderte Druck.

Obschon ich also die diesbezügliche, mich von Herrn Meyer trennende Meinungsverschiedenheit nicht ausgleichen kann, so teile ich doch, auch bei dieser anderen Auffassung, vollkommen seine Ansicht, dass die Gesetze des osmotischen Drucks nur den Druck zu bestimmen vermögen, welcher bei teilweiser Permeabilität besteht, aber die Ursache dieser teilweisen Permeabilität unenthüllt lassen. Wird aber die Gefahr einer diesbezüglichen Verwirrung, welche die Wahl des Wortes „osmotisch" veranlassen kann, gross sein, wo immer bestimmt von Druck die Rede ist? Auf alle Fälle haben wir beide dann doch die Physiologen deutlich davor gewarnt.

[1]) Arch. Neérl. l. c.

Über Salzbildung in alkoholischer Lösung.

Von

Ch. M. van Deventer und **L. Th. Reicher.**

In seiner Theorie über elektrolytische Dissociation hat Arrhenius eine Erklärung von der vielfach beobachteten Thatsache gegeben, dass die gegenseitige Neutralisation äquivalenter Mengen von Säure und Basis in wässeriger Lösung in mehreren Fällen zu demselben kalorischen Wert führt, unabhängig von der besonderen Natur der benutzten Säure und Basis. Die Reaktion, welche durch die Wärmeentwickelung angezeigt wird, besteht ja nur in der Vereinigung der Wasserjonen, da die anderen Jonen vor und nach der Vermischung in getrenntem Zustande vorhanden sind, wie durch das folgende Schema ausgedrückt wird:

$$Cl\,|\,H + K\,|\,OH = K\,|\,Cl + H_2O.$$

Es schien daher nicht ohne Interesse zu untersuchen, welche Wärmeentwickelung stattfinden würde, wenn man die Jonenspaltung gänzlich vermied, und teilen wir im Folgenden die Resultate eines Versuchs in dieser Richtung mit, indem wir beabsichtigen, unsere Experimente auch auf andere Salze auszudehnen.

Zum angegebenen Zwecke eignete sich die Untersuchung der Neutralisation in alkoholischer statt wässeriger Lösung, und der von uns studierte Vorgang war die gegenseitige Neutralisation von Kaliumäthylat und Eisessig, in absolutem Alkohol gelöst; dieselbe vollzieht sich bekanntlich nach dem folgenden Schema:

$$C_2H_5OK + C_2H_4O_2 = C_2H_3O_2K + C_2H_6O.$$

Es ist einleuchtend, dass wir im vorliegenden Falle statt einer Base ein Alkoholat verwenden mussten, um nämlich einer Bildung von Wasser ganz enthoben zu sein; die Wahl des Kaliums statt des Natriums erklärt sich aus der grösseren Löslichkeit des Kaliumacetats in Alkohol im Vergleich mit der des betreffenden Natriumsalzes.

Dass bei der oben angegebenen Reaktion keine Jonenbildung statt-

findet, ergiebt sich erstens aus Raoults[1]) Untersuchungen über die Dampfspannung von alkoholischen Lösungen, indem er fand, dass sowohl das Natriumäthylat (voraussichtlich also auch Kaliumäthylat) wie auch das Kaliumacetat in diesem Lösungsmittel die normale relative Abnahme der Dampfspannung gaben.[2]) Weiter hat noch Kablukoff[3]) nachgewiesen, dass das Hinzufügen von Alkohol zu wässerigen Chlorwasserstofflösungen deren elektrische Leitfähigkeit und folglich die damit verknüpfte Jonenspaltung in beträchtlicher Weise vermindert; bei der von uns benutzten Essigsäure ist diese Spaltung, welche in Wasser nur in grosser Verdünnung eintritt, also voraussichtlich ausgeschlossen.

Der Neutralisationsversuch wurde folgendermassen angestellt:

Im Berthelotschen Kalorimeter befand sich absoluter Alkohol. Hierin wurde schnell ein in Kupferdrahtnetz eingeschlossenes, gereinigtes Stückchen Kalium gebracht, und nach der Einwirkung der Gehalt an Kalium festgestellt, indem man eine abpipettierte Menge der Flüssigkeit mit überschüssiger Schwefelsäure von bekanntem Titer erwärmte und mit Natron zurücktitrierte. Sodann brachte man die zur Neutralisation des anwesenden Kaliumäthylats benötigte Menge Eisessig in die sich im Kalorimeter befindliche Lösung und bestimmte unter den bekannten Kautelen die stattfindende Temperaturerhöhung.[4])

Ein diesbezüglicher Versuch ergab die folgenden Daten:

Anfangstemperatur $13{\cdot}380^0$.

390 g Alkohol — Wasserwert $390 \times 0{\cdot}6 =$	234
Wasserwert des Kalorimeters und Thermometers =	4·4
„ „ Kupferdrahtnetzes =	1·52
Totaler Wasserwert =	239·92

Endtemperatur $14{\cdot}9735^0$.

Entwickelte Wärme $239{\cdot}92 \times 1{\cdot}5935 = 382{\cdot}31$ g Grammcal.

Der Alkohol enthielt $2{\cdot}046$ g K als Äthylat, also beträgt die auf 39 g K umgerechnete Wärmeentwickelung $0{\cdot}38231 \times \frac{39}{2{\cdot}046} = 7{\cdot}29$ Cal.

[1]) Comptes rendus, **107,** 442. 1888.

[2]) Aus einigen von uns angestellten Versuchen über die elektrische Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen von Kaliumacetat ergiebt sich derselbe Schluss.

[3]) Diese Zeitschr. **4,** 429.

[4]) Während des Titrierens der Kaliumäthylatlösung und der Abwägung des Eisessigs wurde das Platinkalorimeter mit einer eingefetteten Glasscheibe abgeschlossen; der geschmolzene Eisessig befand sich in einem Glasröhrchen, welches einige Zeit zur Hälfte in das Kalorimeter eingehängt wurde, um dessen Temperatur anzunehmen; nachher tauchte man es schnell in die Lösung des Kaliumalkoholats.

Ein zweiter Versuch ergab hierfür 7·28 Cal., im Mittel also 7·28 Cal.

Die Versuche wurden zum Zwecke der Kontrollierung unserer Beobachtungen noch etwas ausgedehnt zur Ermittelung der Bildungswärme des Kaliumäthylats, welch letztere Reaktion auch von de Forcrand[1]) studiert worden ist.

Dieser Forscher giebt an:

$K(\text{fest}) + C_2H_6O(\text{flüssig}) = KC_2H_5O(\text{gelöst}) + H$.... entwickelt 49·25 Cal.

In der schon beschriebenen Weise lösten wir Kalium in absolutem Alkohol und beobachteten die Temperaturerhöhung.[2])

Anfangstemperatur 11·381°.

410 g Alkohol — Wasserwert $410 \times 0{\cdot}6 =$	246
Wasserwert des Kalorimeters und Thermometers =	4·4
„ „ Kupferdrahtnetzes =	0·72
Totaler Wasserwert =	251·12

Endtemperatur 15·517°.

Entwickelte Wärme $251{\cdot}12 \times 4{\cdot}136 = 1038{\cdot}6$ g Grammcal.

Der Alkohol enthielt 0·8173 g K als Äthylat, also beträgt die auf 39 g K umgerechnete Wärmeentwickelung

$$1{\cdot}03587 \times \frac{39}{0{\cdot}8179} = 49{\cdot}52 \text{ Cal.}$$

Ein zweiter Versuch ergab hierfür 51·1 Cal., im Mittel also 50·3 Cal., eine Zahl, welche in Hinsicht auf die besondere Natur der Reaktion eine befriedigende Übereinstimmung mit der Forcrandschen (49·25) zeigt.[3])

Eine zweite Kontrolle ergab sich aus der Überlegung, dass sich aus der Berthelotschen Zahl für die Neutralisation von Kaliumhydroxyd und Essigsäure in wässeriger Lösung die Neutralisationswärme von Kaliumäthylat und Essigsäure in alkoholischer Lösung berechnen lässt, und man den so gefundenen Wert mit dem von uns experimentell bestimmten vergleichen kann.

Zu diesem Zwecke war es noch nötig, die Lösungswärme des Kaliumacetats in absolutem Alkohol zu bestimmen. Wir lösten hierbei eine Molekel Kaliumacetat in ungefähr 90 Molekeln Alkohol; eine grössere Verdünnung konnte nicht erreicht werden, weil sonst die festzustellende thermische Zahl zu klein ausfallen würde.

Es befanden sich 440 g Alkohol im Kalorimeter. Das abgewogene

[1]) Comptes rendus **103**, 1263. [2]) Es ist zu bemerken, dass der ganze Lösungsvorgang in weniger als einer Minute vollendet war.

[3]) Es sei noch bemerkt, dass unsere Versuchsmethode erheblich von der komplizierteren Forcrandschen abweicht.

Salz (10·340 g) war in ein dünnwandiges Glaskölbchen eingeschmolzen, welches im geeigneten Moment in der Flüssigkeit zertrümmert wurde. Der Wasserwert des Kalorimeters und Thermometers betrug 4·4, der des benutzten Glases 2·36. Die Anfangstemperatur wurde auf 11·400°, die Endtemperatur auf 11·030° bestimmt.

Aus dem Vorhergehenden berechnet sich eine totale Wärmetönung von

$$270{\cdot}76 \times -0{\cdot}37 = -100{\cdot}18 \text{ g Grammcal.}$$

1 Molekel Kaliumacetat giebt also beim Lösen in 90·66 Mol. Alkohol eine Absorption von 0·95 Cal.

Aus dem oben angeführten Grunde ist diese Zahl als etwas zu klein anzusehen; sie würde aber bei genauer Bestimmung wahrscheinlich nicht die Einheit übertreffen.

Aus dem Vorhergehenden kann nun die Neutralisationswärme von Kaliumäthylat und Essigsäure in alkoholischer Lösung unter Herbeiziehung der folgenden Gleichungen abgeleitet werden:

In alkoholischer Lösung:

(1) $$C_2H_4O_2 + KC_2H_5O = KC_2H_3O_2 + C_2H_6O.$$

In wässeriger Lösung:

(2) $$C_2H_4O_2 + KOH = KC_2H_3O_2 + H_2O.$$

Nennen wir die entwickelte Wärme beim Vorgang (1) W_1, beim Vorgang (2) W_2, so lässt sich W_1 folgendermassen berechnen:

$$W_1 = W_2 + (C_2, H_6, O \text{ fl.} - K, C_2, H_5, O, \text{Alk.}) + (K, O, H \text{ aq.} - H_2, O \text{ fl.}) + (KC_2H_3O_2, \text{Alk.} - KC_2H_3O_2, \text{aq}) + C_2H_4O_2, \text{aq.}$$

Weiter hat man:

$$W_2 = +13{\cdot}3 \text{ Cal.}^1)$$

$$C_2, H_6, O - K, C_2, H_5, O, \text{Alk.} = -50{\cdot}3 \text{ Cal.},^2)$$

$$K, O, H \text{ aq.} - H_2, O \text{ fl.} = +48{\cdot}11 \text{ Cal.},^3)$$

$$KC_2H_3O_2, \text{Alk.} - KC_2H_3O_2, \text{aq.} = -0{\cdot}95 \text{ Cal.}^4) - 3{\cdot}34 \text{ Cal.}^5) = -4{\cdot}29 \text{ Cal.},$$

$$C_2H_4O_2, \text{aq.} = +0{\cdot}38 \text{ Cal.}^6)$$

Aus diesen Daten ergiebt sich:

$$W_1 = 13{\cdot}3 - 50{\cdot}3 + 48{\cdot}11 - 4{\cdot}29 + 0{\cdot}38 = 7{\cdot}2 \text{ Cal.}$$

Auch hier findet also zwischen dem für W_1 experimentell gefundenen Wert (7·28 Cal.) und dem soeben berechneten eine genügende Übereinstimmung statt.

---

[1]) Berthelot, Méc. chim. **1**, 384. [2]) Siehe S. 179 dieser Abhandlung. [3]) Thomsen, Thermochem. Unters. **3**, 234. [4]) Siehe oben. [5]) Thomsen, l. c. 198. [6]) Ibid. 78.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

Über den Einfluss von Kapillaritäts- und Diffusionsvorgängen auf die Lösungsenergie von Flüssigkeiten.

Von

Nik. von Klobukow.

(Mit 12 Figuren im Text.)

In einer vorläufigen Mitteilung berichtete vor kurzem W. Spring[1]) in dieser Zeitschrift über eine Reihe von Beobachtungen, durch welche er zur Aufstellung des Satzes geführt wurde, dass an der freien Oberfläche von Flüssigkeiten eine Zunahme von Lösungsenergie (im physikalischen und chemischen Sinne genommen) stattfindet.

Es liegt mir nichts ferner, als den in Aussicht gestellten weiteren Mitteilungen des verdienten Forschers vorgreifen zu wollen, nur möchte ich mir vielmehr erlauben, eine Anzahl eigener Versuche über diesen Gegenstand mitzuteilen, aus welchen sich wohl mit Recht der Schluss ziehen lässt, dass die von Spring beobachteten Erscheinungen eine andere, einfachere Deutung erfahren können.[2])

Die nachstehend zu beschreibenden Versuche wurden unter Zugrundelegung der Annahme angestellt, dass die erwähnten Erscheinungen lediglich durch Kapillaritäts- und Diffusionsvorgänge erklärt werden können, welche sich einerseits im Bereich der Flüssigkeitsmenisken und andererseits an den Berührungsstellen von Gasblasen mit den sich lösenden Körperflächen abspielen.

Theoretischer Teil.

I. Lösungsvorgänge im Bereich des Flüssigkeitsmeniskus.

Wir wollen hier zunächst einen solchen Lösungsprozess betrachten, bei welchem kein Auftreten von Gasen stattfindet, also etwa die Lösung eines leicht löslichen Körpers in Wasser.

---

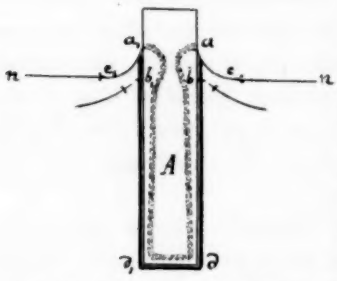
[1]) Diese Zeitschr. **4**, 658.

[2]) Ich freue mich, bei der Korrektur dieses Aufsatzes hinzufügen zu können, dass inzwischen auch von anderer Seite eine einfache Erklärung der betreffenden Lösungsphänomene gegeben worden ist, die mit der meinigen übereinstimmt. Vgl. J. Bechhold, diese Zeitschr. **5**, 68.

Die erste Phase der Erscheinung, welche beim Eintauchen eines homogenen Körpers A in das lösende Medium eintritt, besteht darin, dass die ganze benetzte Oberfläche des Körpers sich mit der Schicht $a\,d\,d_1\,a_1$ (sogenannter „Lösungshof") einer mehr oder weniger konzentrierten Lösung bekleidet, welche Schicht zunächst in Ruhelage zu denken ist (s. Fig. 1).

Letzteres dauert jedoch nur einen Augenblick und es beginnt alsdann ein allmähliches Herabsinken der gebildeten schweren Hülle längs der Körperflächen, welche Erscheinung, infolge der bekannten Schlierenbildung, mit dem Auge leicht verfolgt werden kann; gleichzeitig diffundiert die Lösung des „Lösungshofes" in die umgebenden Flüssigkeitsschichten. Während nun den unterhalb des Flüssigkeitsmeniskus liegenden Teilen der sich lösenden Oberfläche frische Anteile des Lösungsmittels nur mittelbar, auf dem Wege der Diffusion, durch die genannte Hülle (daher auch nur in geringen Mengen) zugeführt werden können, findet eine solche Zufuhr im Bereich des Flüssigkeitsmeniskus direkt statt. Sobald nämlich die unseren Körper umgebende konzentrierte Flüssigkeitsschicht, bei Beginn der gedachten zweiten Phase des Lösungsvorganges, ins Herabgleiten gerät und also auch den im Meniskusraum enthaltenen, zwischen ab, a_1b_1 .... liegenden Teil dieser Schicht mit herunterzieht, werden offenbar die Gleichgewichtsverhältnisse im genannten Raum gestört und die Kapillarattraktion sorgt dafür, dass ihm ein Anteil des umgebenden frischen Lösungsmittels, etwa in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung, zugeführt wird.

Fig. 1



Nun beginnt das Spiel von neuem: im Meniskusraum bildet sich abermals die mehrfach erwähnte Hülle, im nächsten Augenblick findet ein Herabsinken derselben, bezw. ein neuer Zutritt des frischen Lösungsmittels in den Meniskusraum statt und hält die Erscheinung so lange an, als der Lösungsprozess vor sich geht. — Diese fortwährende Erneuerung des Lösungsmittels im Meniskusraum ist es nun, welche die an der freien Oberfläche von Flüssigkeiten beobachteten intensiven Lösungswirkungen bedingt. In der That nimmt unser Körper nach einiger Zeit die durch die punktierte Linie in obiger Figur angedeutete Form an, um beim weiteren Verlauf des Lösungsvorganges an der verjüngten Stelle gleichsam entzweigeschnitten zu werden. Dabei hat aber

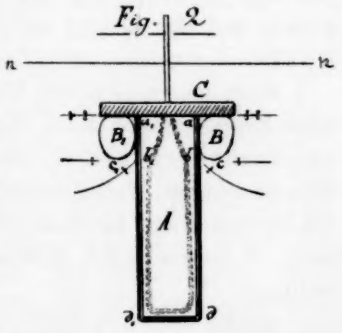
die freie Oberfläche der Flüssigkeit mit der Erscheinung nur insofern zu thun, als sie die Begrenzung der benetzten Körperfläche bildet; die gedachte Zuströmung der Flüssigkeit kann sowohl an der Oberfläche als auch in den darunter liegenden Schichten vor sich gehen — es liegen durchaus keine Gründe vor, den Sitz dieser Bewegung in der Flüssigkeitsoberfläche allein oder umgekehrt zu suchen.

Diese einfachen Betrachtungen lassen sich nun ohne weiteres auch auf solche Lösungsvorgänge übertragen, welche von einer Gasentwickelung begleitet sind, also etwa auf die Lösung von Kalkspat in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Nur sind hier die Erscheinungen insofern komplizierter, als durch das Auftreten von Gasblasen an den sich lösenden Flächen Flüssigkeitsströmungen zustande kommen, welche die Diffusionserscheinungen in der Umgebung dieser Fläche beeinflussen und, die Homogenität des „Lösungshofes" störend, zur Bildung von Furchen, Vertiefungen und sonstigen Unebenheiten auf den Lösungsflächen Veranlassung geben.

II. Lösungsvorgänge an der Berührungsstelle von Gasblasen mit den sich lösenden Körperflächen.

Die Betrachtung dieser Vorgänge lässt sich in einer der vorhergehenden durchaus analogen Weise durchführen.

Wir wollen zunächst wieder den einfacheren Fall einer Auflösung, bei welcher kein Auftreten von Gasen stattfindet, ins Auge fassen und wählen zu diesem Zweck die in Fig. 2 angedeutete Versuchsanordnung. Am oberen Rande des ganz in das lösende Medium eingetauchten Körpers A befindet sich eine Platte C aus indifferentem Material angebracht, durch welche die aus einem indifferenten Gas bestehenden Blasen B und B_1 festgehalten werden, welch letztere ausserdem durch Kapillarattraktion an die betreffenden Körperflächen sich anschmiegen. Im übrigen sind die Bezeichnungen der Fig. 1 beibehalten.



Bei Beginn der gedachten zweiten Phase des Lösungsvorganges übernimmt hier der zwischen den Gasblasen und den sich lösenden Körperflächen eingeschlossene Raum ohne weiteres die Rolle eines Flüssigkeitsmeniskus; dementsprechend werden diesem Raume, aus den vorher angegebenen Gründen, immerfort neue Anteile des Lösungssmittels,

längs der unteren Fläche der Gasblase, etwa in einer durch die Pfeile angedeuteten Richtung, zugeführt. Ausserdem ist aber auch anzunehmen, dass eine solche Zufuhr auch längs des oberen Teiles der Gasblasen in einer durch die Doppelpfeile angedeuteten Richtung vor sich gehen kann. Nach einiger Zeit nimmt unser Körper die durch die punktierte Linie in obiger Figur angedeutete Form an, ohne indessen den Zusammenhang mit den Gasblasen verloren zu haben.

Sollte bei der soeben geschilderten Versuchsanordnung die Lösung eines Körpers unter Gasentwickelung in Betracht kommen, so liesse sich nur das bei der Betrachtung des analogen Falles in I. Gesagte wiederholen; ausserdem aber könnte hier vielleicht noch eine durch die emporsteigenden Gasblasen hervorgebrachte Form- und Grössenveränderung der Gasblasen B und B_1 in Betracht kommen, welche ihrerseits die Diffusionserscheinungen im Bereiche der umliegenden Flüssigkeitsschichten beeinflussen könnte.

Schliesslich ist zu bemerken, dass im allgemeinen die Lösungsphänomene im Bereiche des Flüssigkeitsmeniskus resp. an den Berührungsstellen von Gasblasen mit den sich lösenden Flächen um so intensiver auftreten müssen, je rascher die Lösung des betreffenden Körpers vor sich geht. Dies folgt unmittelbar aus der entwickelten Anschauungsweise und bedarf wohl keiner näheren Erörterung. Ausserdem wird die Intensität der Erscheinung selbstverständlich abhängig sein von den Dichteunterschieden des Lösungsmittels und der Lösung im „Lösungshof", ferner von der Grösse der Adhäsion zwischen der Lösung und der sich lösenden Oberfläche etc.

Auch möchte ich den Umstand nicht unerwähnt lassen, dass alle diese Erscheinungen durch die an den Lösungsflächen auftretenden Temperaturänderungen (Erwärmung oder Abkühlung), wenn auch nur in untergeordneter Weise, beeinflusst werden können. Freilich lassen sich die meisten dieser Einflüsse nicht direkt beobachten bezw. messen, doch wäre es gewiss nicht statthaft, sie deshalb nicht berücksichtigen zu wollen.

Experimenteller Teil.

Es handelte sich nun um eine experimentelle Prüfung der Richtigkeit dieser Anschauungsweise. War sie richtig, so müsste es offenbar gelingen, die Erscheinungen, welche sich in den Flüssigkeitsmenisken bezw. an der Berührungsstelle von Gasblasen mit den sich lösenden Flächen abspielen, auch unter Ausschliessung der Wirkung freier Flüssigkeitsoberflächen, durch passende Abgrenzung ähnlich

gestalteter Räume, im Innern einer Flüssigkeitsmasse nachzuahmen. Dementsprechend konnten nur solche Lösungsversuche in Betracht kommen, bei welchen ein Auftreten von gasförmigen Produkten nicht stattfindet und konnte ich mich dabei um so eher auf die Untersuchung der sogenannten „physikalischen" Auflösung beschränken, als auch von Spring[1]) die Analogie dieses Vorganges mit dem Vorgang der chemischen Auflösung mit Recht hervorgehoben wurde.

Als Versuchsobjekte benutzte ich tadellos ausgebildete grosse Krystalle von Kaliumferricyanid, Zinksulfat, Chromalaun, saurem Kaliumarseniat, Steinsalz und Weinsäure; als Lösungsmittel — reines ausgekochtes Wasser. Sämtliche Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur, unter Vermeidung von Erschütterungen angestellt; auf die Entfernung der Luftblasen von den Krystallflächen bei Beginn der Auflösung wurde mit peinlichster Sorgfalt geachtet. In sämtlichen Figuren bedeutet *nn* die Begrenzungslinie der freien Flüssigkeitsoberfläche; durch die Pfeile ist die gedachte Zuströmungsrichtung der frischen Anteile des Lösungsmittels angedeutet.

Folgende Versuche wurden angestellt:

1. Der Krystall *A* wurde in eine Wachsschicht *C* eingebettet und mittelst dieser letzteren am Boden des Lösungsgefässes befestigt (s. Fig. 3).

Fig. 3

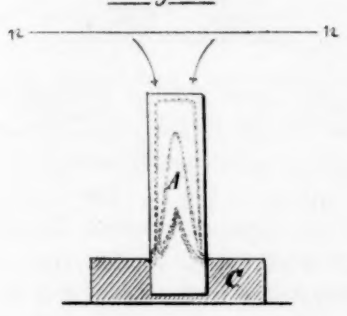
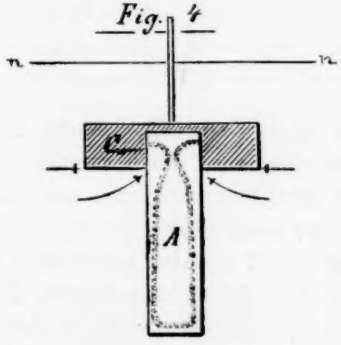


Fig. 4



Allmählich nahm der Krystall die durch die punktierten Linien angedeuteten Formen an.

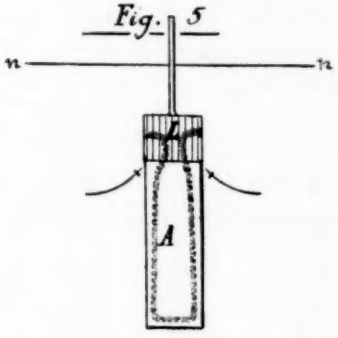
2. Der Versuch 1 wurde derart modifiziert, dass der wie vorher eingebettete Krystall *A* mit dem freien Ende nach unten in die Flüssigkeit getaucht wurde (s. Fig. 4). Nach einiger Zeit nahm der Krystall die durch die punktierte Linie angedeutete Form an; im weiteren Verlaufe des Lösungsprozesses wurde die verjüngte Stelle immer schwä-

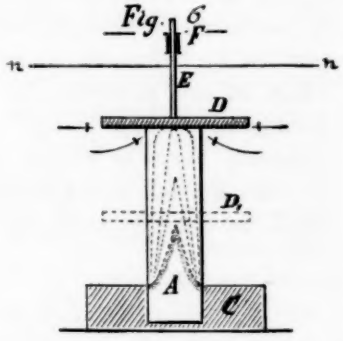
[1]) a. a. O. 661.

cher, was endlich eine vollständige Abtrennung des unteren Teiles des Krystalles zur Folge hatte.

3. Der vorher beschriebene Versuch wurde in der Weise variiert, dass man einen Krystall *A* sich auflösen liess, dessen oberes Ende mit einer ca. 1 cm breiten Lack- bezw. Kollodiumschicht *L* versehen war (s. Fig. 5). Es trat genau dieselbe Erscheinung wie bei Versuch 2 ein und nahm der Krystall nach einiger Zeit die durch die punktierte Linie angedeutete Form an; durch die unversehrt bleibende Lackhülle lässt sich der Vorgang sehr gut beobachten.

4. Das obere Ende eines Krystalles *A* wurde senkrecht zur Axe abgeschliffen, das untere in eine am Boden des Lösungsgefässes befestigte Wachsschicht *C* eingebettet; auf die abgeschliffene Fläche kam





eine Glas- bezw. Wachsplatte *D* zu liegen, deren Ränder die Angriffsfläche um ca. 1 cm überragten und welche durch das eigene Gewicht des mit ihr verbundenen und bei *F* passend geführten Glasstabes *E* an die genannte Fläche leicht angedrückt wurde (s. Fig. 6). Der Lösungsvorgang ist aus den punktierten Linien der Figur zu ersehen. Zunächst fand eine Abrundung der die Platte *D* berührenden Kanten statt, sodann spitzte sich der obere Teil des Krystalles immer mehr und mehr zu, so dass er schliesslich die Platte gleichsam nur in einem Punkte berührte; im weiteren Verlauf des Lösungsvorganges verkürzte sich diese Spitze allmählich, ein langsames Sinken der Platte *D* nach D_1 veranlassend. Dieser Vorgang entspricht vollkommen dem in Versuch 1 beobachteten, bei welchem eine direkte Zufuhr des frischen Lösungsmittels von oben stattfand und keine kapillaren Räume mitzuwirken hatten.

5. An eine der Flächen des im Lösungsgefäss passend angebrachten Krystalls *A* wurde das linsenförmig gestaltete Ende *K* des Glasstabes *I* schwach federnd angelegt (s. Fig. 7a). Unter diesen Verhältnissen er-

folgte die Auflösung in der durch die punktierte Linie in obiger Figur sowie durch die in Fig. 7b gegebenen Vorderansicht der in Betracht kommenden Fläche veranschaulichten Weise. Es bildete sich nämlich unter der Berührungsstelle des Glaskörpers K eine tiefe, runde Höhlung, welche nach unten in eine allmählich an Tiefe abnehmende Furche verlief.

6. Als ich diesen Versuch in der Weise variierte, dass anstatt des linsenförmigen Glaskörpers an die sich lösende Krystallfläche eine dünne Glasplatte P unter einem Winkel von 25° bis 30°, der ganzen Breite

Fig. 7

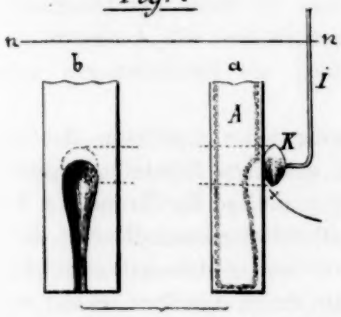
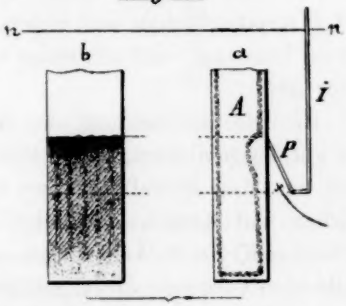


Fig. 8



des Krystalls nach, schwach federnd angelegt wurde (s. Fig. 8a), so erfolgte nach einiger Zeit die durch die punktierte Linie in obiger Figur sowie durch die in Fig. 8b gegebene Vorderansicht der betreffenden Fläche angedeutete Formveränderung. Der unter der Berührungsstelle der Glasplatte liegende Teil der zu betrachtenden Fläche war mit einer

Fig. 9

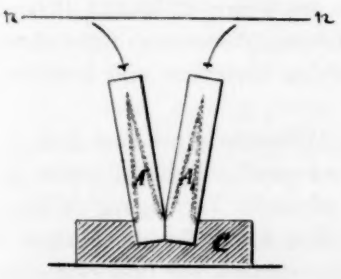
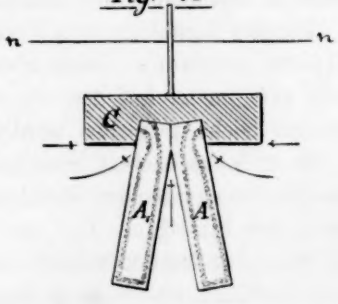


Fig. 10



grossen Anzahl von vertikal verlaufenden Furchen bedeckt; der obere Rand dieser Fläche zeigte eine unregelmässige Begrenzung.

7. Zwei Krystalle A und A_1 wurden in eine Wachsschicht C derart eingebettet, dass ihre anstossenden Flächen miteinander einen Win-

kel von 10° bis 15° bildeten;[1]) das Krystallpaar wurde nun am Boden des Lösungsgefässes befestigt (s. Fig. 9). Nach einiger Zeit nahmen die Krystalle die durch die punktierten Linien angedeutete Form an.

8. Der vorhergehende Versuch wurde nun derart modifiziert, dass das Krystallpaar in umgekehrter Lage in die Flüssigkeit getaucht wurde (s. Fig. 10); die Form, welche die Krystalle nach einiger Zeit annahmen, ist durch die punktierte Linie angedeutet und beweist unzweideutig, dass auch in den durch homogene Körperflächen abgegrenzten Räumen die zu betrachtenden Lösungsphänomene unverändert auftreten.

9. Und in der That ändert sich das Ergebnis der unter 5 und 6 beschriebenen Versuche nicht, wenn man an Stelle der Glasflächen K und P Krystallflächen von gleicher Beschaffenheit wie A verwendet; nur treten hier aus einleuchtenden Gründen die Erscheinungen undeutlicher auf.

10. Die Beobachtung der Auflösung eines regellosen Haufwerkes von gut ausgebildeten, leicht löslichen, grösseren Krystallindividuen belehrt uns, dass überall dort, wo eine gegenseitige Berührung von Ecken, Flächen und Kanten stattfindet, die Oberflächenbeschaffenheit der betreffenden Krystalle Änderungen erfährt, welche stets auf einen der geschilderten Vorgänge zurückgeführt bezw. durch dieselben erklärt werden können. Dabei treten die Erscheinungen um so intensiver auf, je grösser die Neigung der betreffenden Flächen ist, weil dabei eine raschere Erneuerung des „Lösungshofes“ stattfinden kann.

Ich bemerke, dass zur Anstellung sämtlicher beschriebener Versuche sich am besten Krystalle von Kaliumferricyanid eignen; unter Anwendung der optischen Projektionsmethode können die Vorgänge auch einem grösseren Auditorium mit Leichtigkeit vorgeführt werden.

11. Bei Anstellung von Versuchen mit weniger leicht löslichen Körpern treten die beschriebenen Lösungsphänomene nicht deutlich genug auf, um sie auf den ersten Blick zu bemerken und konnten daher auch leicht übersehen werden.

So z. B. beobachtet man bei der Auflösung eines zum Teil in die Flüssigkeit eingetauchten Krystalls A von saurem Kaliumarseniat an der Grenze der Flüssigkeit eine nur sehr schwache Verjüngung (s. Fig. 11) und ebenso undeutlich würden mit solchen Krystallen die übrigen Versuche ausfallen, was ja auch die Theorie voraussehen liess (siehe oben).

12. Es wurde endlich festgestellt, dass die an der freien Flüssig-

[1]) Selbstredend kann man auch ein unter einem solchen oder etwas grösseren Winkel zusammengewachsenes Krystallpaar anwenden.

keitsoberfläche beobachteten Lösungserscheinungen auch dann unverändert auftreten, wenn man auf dieselbe eine indifferente Flüssigkeit aufschichtet. So erfolgte unter der durch die Linien nn und nn_{11} be-

Fig. 11

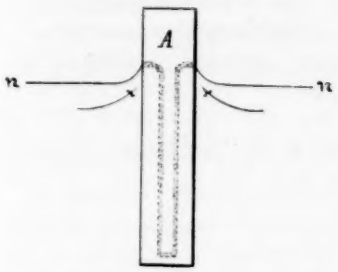
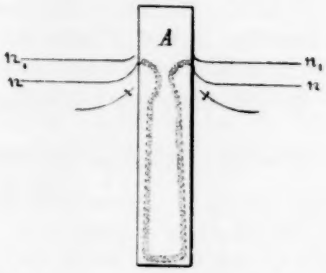


Fig. 12



grenzten Benzolschicht die Auflösung des leicht löslichen Krystalls A in der durch die punktierte Linie angedeuteten Weise (s. Fig. 12).

Aus der Gesamtheit der angestellten Beobachtungen, deren Zahl nach Belieben vermehrt werden könnte, ergiebt sich wohl zur Genüge der Beweis für die Richtigkeit der eingangs geschilderten Anschauungsweise; ich glaube deshalb auf eine nähere Diskussion der Versuchsergebnisse verzichten zu können und eile zum Schluss.

Für alle bisher in Betracht gezogenen Lösungsvorgänge war der Umstand charakteristisch, dass das Lösungsprodukt spezifisch schwerer war, als das lösende Medium — eine Erscheinung, welche bekanntlich bei den meisten Auflösungen stattfindet. Nun können wir uns aber auch solche Lösungsvorgänge denken, bei welchen der umgekehrte Fall eintritt und durch die Einwirkung einer Flüssigkeit auf einen festen Körper eine Lösung entsteht, welche spezifisch leichter ist, als die umgebende Flüssigkeit.

Es ist klar, dass in diesem Falle eine entgegengesetzte Strömung der den sich lösenden Körper umgebenden Flüssigkeitsschicht vor sich gehen wird, d. h. ein Emporsteigen derselben zur Flüssigkeitsoberfläche.

Infolge dieses Vorganges würde aber alsbald in der Nähe des Flüssigkeitsmeniskus eine Verminderung, ja sogar ein Stillstand des Lösungsvorganges stattfinden müssen, während das Zuströmen der frischen Anteile des Lösungsmittels nunmehr an den unteren Teilen des eingetauchten Körpers vor sich gehen würde. Wir hätten hier, mit anderen Worten, eine vollkommene Umkehrung der früher geschilderten Lösungs-

phänomene vor uns, zu deren Erklärung keine neue Annahmen notwendig wären.

Auf diese Konsequenz möchte ich hiermit nur hingewiesen haben; eine Weiterverfolgung dieses Gegenstandes liegt vorderhand nicht in meiner Absicht.

Es giebt also keine Thatsache, die uns heute zur Annahme zwingen könnte, die freie Oberfläche einer Flüssigkeit als einen Ort zu betrachten, welcher sich vom Innern einer Flüssigkeitsmasse durch besondere Energiewirkungen unterscheidet.

München, chemisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule,
den 24. Januar 1890.

Referate.

25. Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte bei geringem Druck von J. F. Eykman (Ber. **22**, 2754—2758. 1889). Der Apparat ist dem bekannten von V. Meyer nachgebildet; er ist mit einem drehbaren Schliffstück versehen, in welches das Schwanzkügelchen eingeklemmt wird. Durch Drehen wird dies abgebrochen und fällt in den Vergasungsraum. Dieser ist mit der Luftpumpe verbunden; man hat ihn vor dem Versuch mit Wasserstoff von dem gewünschten Druck gefüllt und letzteren an einem engen Manometer abgelesen. Aus der Druckzunahme nach dem Einfallen der Substanz wird in bekannter Weise die Dampfdichte berechnet.

Die Zunahme des Druckes wird entweder unmittelbar abgelesen, oder dadurch ermittelt, dass man dem unteren Teil des Manometers eine kurze Krümmung nach oben giebt, die vollständig mit Quecksilber gefüllt ist, und das ausfliessende Quecksilber wägt. Der Rauminhalt des Manometers muss natürlich vorher bestimmt sein. *W. O.*

---

26. Über thermoelektrische Ströme in Krystallen von Th. Liebisch (Gött. Nachr. 1889, Nr. 20. 531—535). Von Bäckström sind (Öfvers. Vet. Ak. 1888, Nr. 8, 553) quantitative Bestimmungen über die Beziehungen zwischen thermoelektrischer Kraft und krystallographischer Richtung am Eisenglanz ausgeführt worden. Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass Bäckström für die Berechnung der Werte für Zwischenrichtungen keine richtige Formel angewendet habe, und entwickelt auf Grund einer von W. Thomson (Trans. Roy. Soc. Edinb. **21**, 153. 1857) aufgestellten Theorie die richtigen Ausdrücke, auf die hier verwiesen werden muss. Die Prüfung derselben an den Messungen von Bäckström giebt eine genügende Übereinstimmung. *W. O.*

---

27. Zum zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie von E. Wiedemann (Wied. Ann. **38**, 485—487. 1889). Es wird auf eine scheinbare Ausnahme vom zweiten Hauptsatz hingewiesen, indem phosphorescierende Körper bei niederen Temperaturen Strahlen aussenden, welche von der nichtphosphorescierenden Umgebung aufgenommen werden, und dieselbe über die vorige gemeinsame Temperatur erwärmen; es geht also Wärme von einem kälteren zu einem wärmeren Körper über. Der Verfasser giebt gleichzeitig die Erklärung, welche darin liegt, dass zur Erregung der Phosphorescenz Wärme von höherer Temperatur erforderlich war. *W. O.*

---

28. Die Wirkung des Lichts auf Chlorsilber von Romyn Hitchcock (Amer. Chem. Journ. **11**, 474—480. 1889). Dünne Glasplatten (Mikroskop-Deckgläschen) wurden mit einer zarten Schicht von Chlorsilber überzogen, getrocknet, in eine Röhre gebracht und belichtet, während ein langsamer Strom von Wasserstoff über sie geleitet wurde. Es ergab sich sowohl aus dem Gewichtsverlust des Chlorsilbers, wie in einer vorgelegten Silberlösung durch das Auftreten einer Fällung von Chlorsilber, dass Chlor austrat. Ebenso ergab sich ein merklicher Gewichtsverlust, wenn gefälltes Chlorsilber in der Flüssigkeit belichtet und dann erst gesammelt wurde; er betrug 2 bis 3 Prozent. Aus dem wie oben behandelten

Chlorsilber konnte Silber mit Salpetersäure ausgezogen werden. Dass dies früheren Autoren nicht gelang, wird darauf zurückgeführt, dass bei diesen die Wirkung oberflächlich und daher zu gering war. *W. O.*

---

29. Der Stein der Weisen, Festrede, von Dr. C. Engler. Nebst einem Anhang: Bemerkungen zu Kants Ansichten über die Chemie als Wissenschaft (Karlsruhe, 1889). Der Verfasser schildert in ansprechender Weise den Übergang des wüsten Laborierens der Alchemisten in die wissenschaftliche Bearbeitung der Chemie und weist auf die Erwerbung des reichen empirischen Materials durch jene als wichtige Vorbereitung der Chemie als Wissenschaft hin. In dem Anhange legt der Verfasser dar, dass die von Dubois-Reymond mehrfach erwähnte Äusserung Kants, dass „bei jeder besonderen Naturlehre nur soviel eigentliche Wissenschaft angetroffen werden könne, als darin Mathematik anzutreffen sei", nicht, wie jener vorschlug, so abgeändert werden könne, dass für „Mathematik" „Mechanik der Atome" gesetzt werden könne. Denn Kant verlangt von einer rationellen Naturlehre, dass „die Naturgesetze, welche ihr zu Grunde liegen, a priori erkannt werden, und nicht blosse Erfahrungsgesetze sind".

Es ist ersichtlich, dass es in diesem Sinne überhaupt noch keine Naturwissenschaft giebt, und nach der Überzeugung der hervorragendsten Forscher, von denen der Verfasser Äusserungen anführt, auch schwerlich jemals geben wird. *W. O.*

---

30. Kryoskopische Untersuchungen der Colloide von A. Sabanejew (J. d. russ. Ges. 1889, 515—525). Es wurden die Gefrierpunkte von Lösungen innerhalb der angegebenen Konzentrationen bestimmt: Wolframsäure 1—50%, Molybdänsäure 1—5%, Kieselsäure 11%, Eisenoxyd 4—10%, Glycogen 4—8%, Eiereiweiss 15%. Die bei 200° getrocknete lösliche Wolframsäure enthält 2·52% Wasser, entsprechend der Formel $(WO_3)_3H_2O$. Dieselbe Formel leitet der Verfasser aus den Gefrierpunktserniedrigungen ab. Dem Referenten ergab sich aus Dampfdruckbestimmungen bei 100° die Formel WO_3 (Mem. de l'Acad. St. Petersbourg **35**, Nr. 9, 141). Sollte in normalen Lösungen der colloidalen Wolframsäure beim Erwärmen von 0° auf 100° ein Zerfall der Polymolekel stattfinden? Für Molybdänsäure giebt der Verfasser die Formel $(MO_3)_4$. Das Eisenoxyd und die Kieselsäure haben ungleich höhere Molekulargewichte. Die elfprozentige Kieselsäurelösung fror bei −0·002°, besitzt also ein Molekulargewicht von etwa 100000. Glycogen erhält die Formel $(C_6H_{10}O_5)_{10}$. Albumin das Molekulargewicht 1500. *G. Tammann.*

---

31. Elektrolyse fetter Säuren von N. A. Bunge (J. d. russ. Ges. 1889, 525—527). Der Verfasser analysierte die bei der Elektrolyse von Propionsäure und propionsaurem Kali sich entwickelnden Gase. Dieselben enthalten unter wechselnden Versuchsbedingungen: Variation der Stromstärke, der Temperatur und der Elektrodenflächen, immer dieselben Bestandteile, aber diese in sehr wechselnder Menge. An der Anode entwickelte sich Sauerstoff, Kohlensäure, Äthylen und Butan. Bei der Elektrolyse der Buttersäure, Isobuttersäure und ihrer Kalisalze schieden sich an der Anode Kohlensäure, Propylen, Butan und Sauerstoff aus. Auf Grund dieser Resultate ist eine Reaktion des Anions auf das Lösungswasser und teilweise Oxydation des Anions durch den frei werdenden Sauerstoff anzunehmen. *G. Tammann.*

Über Löslichkeit und Schmelzwärme.

Von

James Walker.

(Mit 3 Holzschnitten.)

Mit der van't Hoffschen Entdeckung der tiefgehenden Analogie zwischen dem osmotischen Druck gelöster Stoffe und dem gewöhnlichen Gasdruck ist die Möglichkeit gegeben, Gesetze und Gleichungen, die zunächst für gasförmige Substanzen abgeleitet waren, auf Lösungen anzuwenden. Von Herrn Prof. Ostwald veranlasst, habe ich versucht, die bekannte thermodynamische Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\varrho}{Tu}$$

in dieser Weise und zwar in Bezug auf die Schmelzwärme zu verwerten.

Wenn man sie mit der zweiten Gleichung

$$pv = 2T$$

vereinigt, die sich hier auf Lösungen bezieht, so erhält man

$$\frac{dp}{p} = \frac{\varrho}{2T^2}\,dT,$$

wo p den osmotischen Druck des gelösten Körpers, ϱ seine molekulare Lösungswärme im betreffenden Lösungsmittel, und T die Temperatur in der absoluten Skala darstellt. Integriert man und multipliziert mit T, so folgt

$$(I) \qquad Tlp = -\frac{\varrho}{2} + \left(lp_0 + \frac{\varrho}{2T_0}\right)T.$$

Sei T_0 die Schmelztemperatur des gelösten Körpers und p_0 sein osmotischer Druck in der gesättigten Lösung bei dieser Temperatur. Tragen wir jetzt in einem rechtwinkligen Koordinatensystem die Werte Tlp als Ordinaten und T als Abscissen ab, so erhalten wir als Kurve eine gerade Linie, wenn nur die Lösungswärme ϱ sich mit der Temperatur nicht ändert. Der konstante Faktor $lp_0 + \frac{\varrho}{2T_0}$ ist die Tangente des Winkels, unter welchem die Gerade die T-Axe schneidet. Nun ist dieser Winkel aus Bestimmungen der Löslichkeit (richtiger der Konzentration) des fraglichen Stoffes bei zwei verschiedenen Tempera-

turen leicht zu berechnen, und wenn eine der Temperaturen mit dem Schmelzpunkt zusammenfällt, so haben wir alle nötigen Daten zur Ermittelung der Lösungswärme; denn

$$\text{(II)} \qquad \varrho = 2\,T_0\,(\text{tang.}\,\alpha - l\,p_0).$$

Nehmen wir an, dass obige Gleichungen für den festen Körper gelten, so folgt, dass ganz entsprechende auch für den geschmolzenen Körper zu entwickeln sind. In diesem Fall tritt der wirklichen Lösungswärme (immer als konstant gedacht) die molekulare Schmelzwärme σ hinzu, und die gesamte Lösungswärme wird also $\varrho + \sigma$. Auf diese Weise bekommt man eine zweite Gerade, welche die erstere bei der Schmelztemperatur schneiden muss. Denn wäre dies nicht der Fall, so würde die Löslichkeit des festen Stoffes von der Löslichkeit des geschmolzenen bei der Temperatur, wo beide Zustände nebeneinander existieren können, verschieden sein. Damit wäre aber die Möglichkeit eines perpetuum mobile gegeben. Der Beweis ist ganz derselbe wie bei dem Dampfdruck. In der Figur 1 bedeute b die flüssige Substanz, a die feste und c sei mit der Lösung erfüllt. Wenn nun z. B. die flüssige Substanz löslicher als die feste wäre, so würde dieselbe von b nach a hinüberdiffundieren und sich dort ausscheiden. Damit aber im ganzen System die Temperatur erhalten bliebe, müsste dieselbe Menge der festen Substanz sich verflüssigen, und so hätte man ein perpetuum mobile. Ebenso könnte man ein solches erhalten, wenn die feste Substanz löslicher wäre als die geschmolzene.

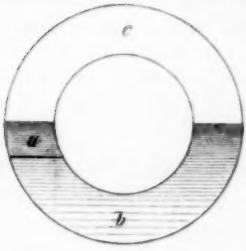


Fig. 1.

Die Gleichungen lauten also:

$$\text{(I')} \qquad T l\,p' = -\frac{\varrho + \sigma}{2} + \left(l\,p_0 + \frac{\varrho + \sigma}{2\,T_0}\right) T$$

$$\text{(II')} \qquad \varrho + \sigma = 2\,T_0\,(\text{tang.}\,\alpha' - l\,p_0).$$

Ziehen wir jetzt II von II' ab, so erhalten wir dann:

$$\sigma = 2\,T_0\,(\text{tang.}\,\alpha' - \text{tang.}\,\alpha).$$

Folglich ist die molekulare Schmelzwärme bestimmt. Durch Division dieses Wertes durch das Molekulargewicht ergiebt sich die Schmelzwärme pro Gramm.

Die Gültigkeit dieser Betrachtungen habe ich zuerst an einer wässerigen Lösung von p-Toluidin geprüft. Die Versuchsanordnung war folgende. Nach Herstellung der gesättigten Lösungen wurde ein be-

stimmtes Volumen (2·5 ccm) durch ein kleines Filter herauspipettiert und gewogen. Diese Menge wurde dann in eine Porzellanschale gebracht, mit Überschuss von Salzsäure versetzt und auf dem Sandbade langsam zur Trockne verdampft, wobei die überschüssige Säure vollständig verdrängt wurde, und es blieb nur *p*-Toluidinhydrochlorat zurück. Dies wurde nun in Wasser aufgelöst und mit verdünnter Barytlösung titriert. Das *p*-Toluidin ist eine so schwache Base, dass die Lösung sich ganz wie eine solche reiner Salzsäure gegen Phenolphtaleïn verhält. Die Bestimmungsmethode ergab sehr befriedigende Resultate.

Nachstehende Tabelle enthält unter I die Temperaturen in Celsiusgraden mit den entsprechenden absoluten Temperaturen in Klammern beigefügt, unter II die Teile *p*-Toluidin in 100 Gewichtsteilen der Lösung, unter III den Mittelwert der Konzentration *C*, d. h. Milligramme *p*-Toluidin in 2·5 ccm der Lösung, und unter IV $T\log.(CT)$. Es ist nicht nötig, den osmotischen Druck für die verschiedenen Versuche auszurechnen, da das Produkt aus der Konzentration und der absoluten Temperatur proportional demselben ist, und ein konstanter Multiplikator im Endresultat verschwindet. Der Schmelzpunkt war 44·2° (unkorr.).

I	II	III	IV
22·0° (295°)	0·776 0·780	19·60	1110
30·0° (303°)	1·083 1·090	26·9	1184
36·7° (309·7°)	1·406 1·412	35·4	1251
44·0° (317°)	1·773 1·775 1·779	44·5	1316
57·5° (330·5°)	2·05 2·03	51·4	1398
69° (342°)	2·36 2·33	58·9	1472

Wie man aus der Figur 2 ersieht, sind in der That die Werte $T\log.(CT)$ annähernd durch zwei gerade Linien dargestellt. Nach Ausführung der Rechnung erhält man $\sigma = 4761$, oder die Schmelzwärme des *p*-Toluidins pro Gramm ist 44·5 cal., während der direkt ermittelte Wert 39 cal. beträgt. Die Übereinstimmung ist freilich keine vollkommene, doch zeigt sie wenigstens, dass die gemachten Voraussetzungen nicht sehr weit von der Wahrheit entfernt sind.[1])

[1]) Es ist noch keine Rücksicht auf die Änderung der Schmelzwärme durch die Aufnahme von Wasser seitens des Toluidins genommen.

Der nächste Körper, dessen Löslichkeit ich oberhalb und unterhalb des Schmelzpunkts bestimmte, war Wasser und zwar in ätherischer Lösung. Der benutzte Äther wurde über Natrium destilliert; dass er ziemlich alkoholfrei war, ergiebt sich aus der verhältnismässig geringen Löslichkeit des Wassers darin. Die von mir erhaltenen Werte sind erheblich kleiner, als die in den Nachschlagebüchern stehenden, was sehr wahrscheinlich dem Alkoholgehalt des früher benutzten Äthers zuzuschreiben ist, da ich mich durch Analyse synthetisch dargestellter Lösungen überzeugt habe, dass die Methode der Wasserbestimmung, wie ich sie angewendet habe, sehr genaue Resultate liefert. Die Bestimmungen wurden so ausgeführt, dass in eine langhalsige und viel entwässertes Kupfersulfat enthaltende gewogene Stöpselflasche ein bestimmtes Volumen (10 ccm) der Lösung hineingebracht wurde. Die Flasche wurde nochmals gewogen und einige Stunden stehen gelassen. Nachher wurde der Äther durch einen Strom trockener Luft bei etwa 30° entfernt, und die Flasche wiederum gewogen.

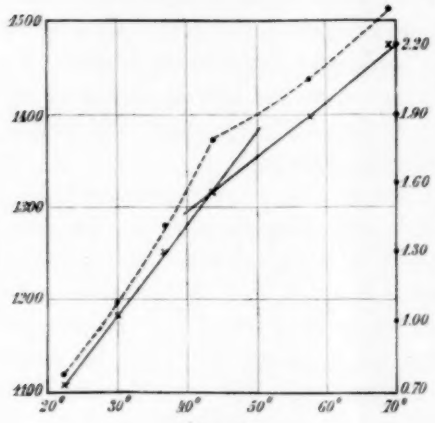


Fig. 2.

Die Messungen ergaben nachstehende Zahlen. Unter III sind Milligramme Wasser in 10 ccm der Lösung angegeben; die anderen Kolumnen enthalten dieselben Grössen wie in der vorigen Tabelle.

I	II	III	IV
−20·0°	0·756	55·8	1303
(253°)	0·739		
−3·8°	1·098	79·6	1435
(269·2°)	1·059		
0°	1·186	87·4	1468
(273°)	1·187		
	1·192		
18·5°	1·250	90·6	1584
(291·5°)	1·254		
30·3°	1·263	90·2	1649
(303·3°)	1·249		

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass die Schmelzwärme des Eises 154 cal. pro Gramm beträgt; der direkt gefundene Wert ist aber 80 cal.

Dieser grosse Unterschied liegt wohl ausserhalb der Grenzen der Versuchsfehler, und es fragt sich: Welche Annahme ist gemacht worden, die nicht berechtigt ist? Die annähernde Konstanz der Lösungswärme ergiebt sich aus der Fig. 3, und die Gültigkeit der fundamentalen Gleichungen ist kaum zu bezweifeln. Es bleibt daher nur anzunehmen übrig, dass ein falscher Wert für das Molekulargewicht des Wassers vorausgesetzt worden ist. Wir haben mit $H_2O=18$ gerechnet; wenn aber dieser Wert verdoppelt, und die Existenz der Molekeln $(H_2O)_2=36$ in der ätherischen Lösung angenommen wird, so halbiert sich die berechnete Schmelzwärme, und wir erhalten den Wert 77 cal. Jetzt ist die Übereinstimmung ebenso gut, als von vornherein zu erwarten war. Auch die Annahme von Doppelmolekeln für das Wasser steht nicht vereinzelt da, denn sie ist im vollständigen Einklang mit einer Beobachtung J. F. Eykmans. Herr Eykman sagt:[1]) „Erwähnenswert ist, dass auch Wasser in Para-Toluidin die halbe normale Minimaldepression [des Gefrierpunktes] gab. Nicht unwahrscheinlich würde Wasser auch in den Kohlenwasserstoffen, Äther, Azobenzol u. s. w., falls es sich nur genügend in diesen Körpern löste, die halbierte Depression geben." Es scheint Herrn Eykmans Vermutung wenigstens für Äther bestätigt, da beide Abweichungen unzweifelhaft von demselben Umstand verursacht werden.

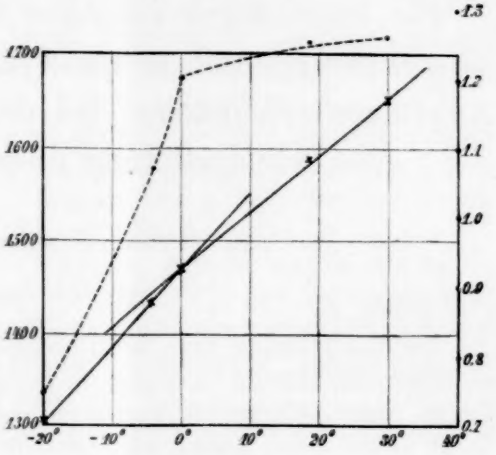


Fig. 3.

Die vorstehende Arbeit hat nur einen vorläufigen Charakter; da ich aber keine Aussicht habe, sie in nächster Zeit wieder aufnehmen zu können, und da die Ergebnisse nicht ohne Interesse sind, habe ich sie an dieser Stelle mitgeteilt.

Die Versuche wurden im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

[1]) Diese Zeitschr. 4, 510.

Edinburg, im Januar 1890.

Die Beziehungen zwischen dem wasserfreien Thoriumsulfat und seinen Hydraten, und die Verzögerungserscheinungen bei der Hydratierung und Dehydratierung dieses Salzes.

Von

H. W. Bakhuis Roozeboom.

(Mit einem Holzschnitt.)

Die Untersuchung über die Gleichgewichtsbedingungen der verschiedenen Hydrate des Chlorcalciums, die ich vor kurzem publizierte,[1]) hat zu einigen allgemeinen Regeln für die Existenz von Salzhydraten neben Dampf, neben Lösung oder neben beiden geführt.

So zeigte sich, dass in der Regel bei jeder Temperatur nur ein festes Hydrat neben Lösung und Dampf (also unter eigenem Drucke) bestehen kann, und dass in diesem Falle die Grenzen der Existenz eines solchen Systems bedingt sind durch zwei Temperaturen (und Drucke): eine niedrigere, wobei das feste Hydrat mit einem Teile der Lösung sich zum nächst höheren Hydrate umsetzt, und eine höhere Temperatur, wobei es sich in Lösung und in das nächst niedrige Hydrat, eventuell in wasserfreies Salz zersetzt.

Die Kurve, welche die Dampfdrucke eines solchen Systems vorstellt, ist zwischen zwei vierfachen Punkten enthalten, welche die einzigen Temperaturen und Drucke darstellen, wobei zwei Hydrate mit Lösung und Dampf im Gleichgewicht sein können, und jenseits welcher das höhere oder niedere Hydrat allein in stabilem Gleichgewicht neben Lösung und Dampf bestehen kann. Bei diesen Temperaturen ändern sich auch plötzlich die Richtungen der Kurven, welche den Gehalt der gesättigten Lösungen der verschiedenen Hydrate darstellen.

Es giebt nur zwei Ausnahmefälle für obige Regel, wonach bei jeder Temperatur nur ein Hydrat neben Lösung und Dampf existenz-

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **8**, 1—146 und Arch. Néerland. **23**, 200—354, oder die Übersicht in dieser Zeitschr. **4**, 31.

fähig sein sollte; erstens können viele Hydrate über ein kleineres oder grösseres Temperaturintervall noch im labilen Gleichgewichte bestehen bleiben, ausserhalb (meistens unterhalb) der Temperatur des vierfachen Punktes, welcher einen Endpunkt für das stabile Gleichgewicht des Systems bildet.

Zweitens können bei der nämlichen Temperatur zwei Hydrate, jedes mit eigener Lösung bestehen, wenn nur die eine Lösung weniger Wasser enthält als das Hydrat, das mit ihr im Gleichgewicht ist; solche Fälle sind aber sehr selten.[1])

Ich habe beim Chlorcalcium gezeigt, wie man erst nach systematischer Untersuchung, speziell der vierfachen Punkte, im stande ist, die Beziehungen der verschiedenen Hydrate klar zu legen und über Stabilität, Labilität und Kompatibilität zu urteilen.

Daher nimmt es gar nicht wunder, dass bei den meisten Salzen diese Beziehungen noch völlig dunkel sind,[2]) ja dass bei einigen sogar Erscheinungen beobachtet worden sind, die beim ersten Anblick scheinbar im Widerspruch mit den soeben angegebenen allgemeinen Ergebnissen meiner Untersuchung sind.

Vorliegende Abhandlung hat den Zweck, einen solchen Widerspruch, dem ich beim Thoriumsulfat begegnete, aufzuheben.

Die Herren Nilson und Krüss[3]) haben bei ihren wertvollen Arbeiten über das Äquivalentgewicht des Thoriums sich durch Auflösen von wasserfreiem Sulfat in Eiswasser und Erwärmung dieser Lösung auf 20° reines Thoriumsulfat bereitet, wobei sich reichliche Mengen des schwer löslichen Hydrats mit $9H_2O$ abschieden. Sie beschreiben diese Operation mehrmals und haben sie wiederholt mit solchen Mengen des Salzes ausgeführt, wie sie wohl vor ihnen niemand in Händen gehabt hat. Die Richtigkeit der Beobachtung war also wohl keinem Zweifel unterworfen.

Fragt man aber nach der Erklärung, so bietet diese Schwierigkeiten. Nach dem Anschein sollte man schliessen, dass bei 0° das wasserfreie Salz eine stabile Lösung gegeben habe, welche bei etwa 20° die Umwandlungstemperatur für das Hydrat mit $9H_2O$ erreichte. Eine solche Auffassung wäre aber im Widerspruch mit der Regel, die bei allen

[1]) Siehe hierüber diese Zeitschr. 4, 34 und 38.

[2]) Auch die umfassenden Untersuchungen Lescoeurs (Recherches sur la dissociation des hydrates salins, Lille 1888) haben den Mangel, dass sie die Frage nach den Grenzen der Existenz der verschiedenen Systeme gar nicht berühren. Daher haben sie wohl das Material gehäuft, aber wenig zur Aufklärung der Erscheinungen beigetragen.

[3]) Berl. Ber. 15, 2519. 1882 und 20, 1665. 1887.

gut untersuchten Beispielen zutrifft, dass bei Temperaturerhöhung wohl eine Umwandlungstemperatur für ein niederes, nie aber für ein höheres Hydrat erreicht wird.

Die andere Auffassung jedoch, dass bei 0° bis 20° das Hydrat mit $9H_2O$ im stabilen Gleichgewicht, das wasserfreie Salz dagegen nur im labilen Gleichgewicht mit der Lösung sein konnte, obgleich sie mit der viel grösseren Löslichkeit des wasserfreien Salzes übereinstimmte, stiess auf eine andere Schwierigkeit. Die genannten Autoren haben nämlich öfters beobachtet, wie auch bei 0° bereits ein kleiner Teil des wasserfreien Sulfats sich hydratierte[1]) und dadurch ungelöst blieb, ohne dass aber dies Veranlassung gab zur Ausscheidung des Hydrats aus der ganzen Menge der Lösung, welche doch in Bezug auf dieses Hydrat übersättigt sein sollte. Nun hatte man in dergleichen Fällen bis jetzt stets ein plötzliches Auskrystallisieren beim Einbringen des stabilen Hydrats beobachtet.

Wie man sehen wird, erklären sich diese und andere Anomalien beim Thoriumsulfat ganz leicht durch die ausserordentlich grossen Verzögerungen, welche bei der Hydratierung oder Dehydratierung dieses Salzes auftreten können.

Um die Übersicht zu erleichtern, will ich mit der Beschreibung des Verhaltens der am meisten bekannten Hydrate anfangen.

I. Beziehungen zwischen den Hydraten mit $9H_2O$ und mit $4H_2O$.

Als Herr Nilson seine Beobachtungen zuerst (1882) beschrieb, war die Löslichkeit des Salzes mit $9H_2O$ nur bei 0° bekannt. Nach einer Angabe von Cleve[2]) löste sich ein Teil des Hydrats in etwa 88 Teilen Wasser. Demnach enthielt die Lösung 0·88 Teile $Th(SO_4)_2$ auf 100 Teile Wasser.

Nilson selbst schloss aus seiner Beobachtung der Abscheidung des Hydrats bei Erwärmung der Lösung, die mit wasserfreiem Salz bereitet war, auf 20°, dass die Löslichkeit des Hydrats mit steigender Temperatur abnahm (Ber. 1882, 2523).

Im folgenden Jahre bewies aber Demarçay[3]) die Unrichtigkeit dieser Auffassung. Er betonte im allgemeinen, was damals eine grosse Neuigkeit war, dass jedem Hydrat eine bestimmte Löslichkeit zukommt, und dass man deshalb aus den Erscheinungen beim Lösen des wasserfreien

[1]) Sie schreiben dies einer Temperaturerhöhung zu.

[2]) Bullet. Soc. Chim. (2) **21**, 115. 1874.

[3]) Compt. rend. **96**, 1860. 1883.

Salzes keinen Schluss auf die Löslichkeit des Hydrats ziehen dürfe. Er zeigte, wie diese regelmässig mit der Temperatur bis etwa 55° zunimmt.

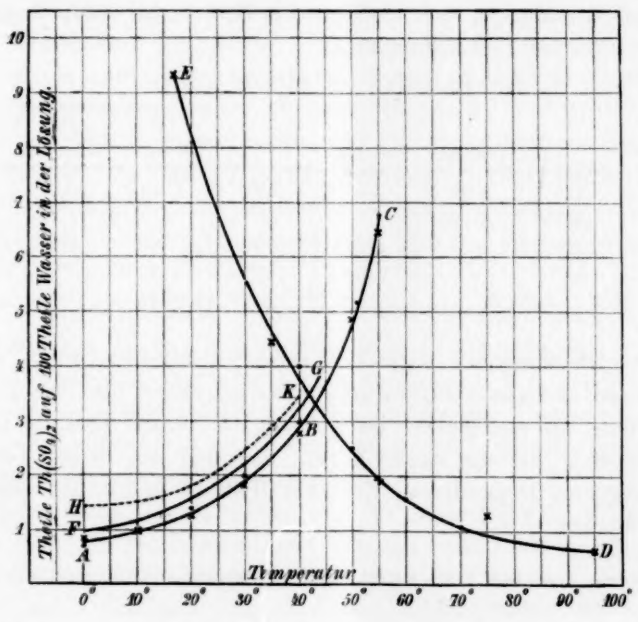
Bei höheren Temperaturen beginnt aber nach ihm eine Umwandlung des Hydrats mit $9H_2O$ in flockige Krystalle mit geringerer Löslichkeit. Bei 60° soll diese Umwandlung eine schnelle sein.

Ich kann diesen Resultaten fast gänzlich beistimmen.

Meine Löslichkeitsbestimmungen[1]) sind mit denen Demarçay's in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Löslichkeit s ist in Teilen $Th(SO_4)_2$ auf 100 Teile Wasser ausgedrückt, wonach die Werte von Demarçay umgerechnet sind.

Löslichkeit von $Th(SO_4)_2.9H_2O$.

t	s Demarçay	s Roozeboom	t	s Demarçay	s Roozeboom
0°	0·88	0·74	40°	2·83	2·998
10°	1·02	0·98	50°	4·86	—
20°	1·25	1·38	51°	—	5·22
30°	1·85	1·995	55°	± 6·5	6·76



[1]) Der Gehalt wurde durch Präzipitation des Thorerdehydrats mit Ammoniak, Filtrieren, Trocknen und heftiges Glühen bestimmt. Das Thorsulfat war von Trommsdorff bezogen und noch einige Male umkrystallisiert worden.

Diese Werte sind in vorstehender Figur durch die Kurve ABC dargestellt.

Bei 55° liess die Löslichkeit sich noch ganz gut bestimmen. Bei 60° beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung flockiger Krystalle. Erhitzt man aber schnell, so kann die Ausscheidung wohl bis 70° ausbleiben. Wiewohl sie mit steigender Temperatur schneller verläuft, dauert ihre Vollziehung jedenfalls mehrere Stunden.

Demarçay schreibt den flockigen Krystallen die Zusammensetzung $Th(SO_4)_2.4H_2O$ zu. Delafontaine[1]) fand ziemlich konstant $4^1/_2 H_2O$. Ihrer Beschaffenheit wegen schliessen sie sehr viel Lösung ein. Wenn man diese nicht oberhalb 45° entfernt, entsteht daraus bei niedriger Temperatur (wie wir sehen werden) wieder das Hydrat $9H_2O$, so dass es fast unmöglich ist, nicht etwas zu viel Wasser zu finden. Da ich nun in zwei Analysen der zwischen Thonplatten in einem Luftbad bei 50° getrockneten Krystallen 4·2 und 4·3 H_2O fand, glaube ich auch, dass $4H_2O$ die richtige Zusammensetzung ist.[2])

Demarçay bestimmte wieder zuerst die Löslichkeit. Meine Bestimmungen schliessen sich ziemlich gut den seinigen an; beide werden durch die Kurve DBE dargestellt.

Löslichkeit von $Th(SO_4)_2.4H_2O$.

t	s Demarçay	s Roozeboom	t	s Demarçay	s Roozeboom
17°	9·41	—	55°	1·94	—
35°	4·50	—	60°	—	1·634
40°	—	4·04	70°	—	1·09
50°	—	2·54	75°	1·32	—
			95°	0·71	—

Das Gleichgewicht wird viel schneller erreicht, wenn man von höheren zu niederen Temperaturen schreitet, wobei das Salz in Lösung gehen muss, als umgekehrt. Die Kurven der beiden Hydrate schneiden sich bei 43°. Daraus würde folgen, dass nur bei dieser Temperatur (unter eigenem Dampfdruck) die zwei Hydrate neben der Lösung bestehen können.

[1]) Lieb. Ann. **131**, 100. Es ist nicht angegeben, wie die Krystalle von Mutterlauge befreit worden sind.

[2]) Auch Chydenius (Pogg. Ann. **119**, 50) erhielt einmal durch Austrocknen der Lösung ein Hydrat mit $4H_2O$. Die Methode verbürgt aber nicht die Einheitlichkeit. Ebenso ist wohl das Hydrat mit $3H_2O$, von ihm und Cleve gefunden, zu streichen, weil es mit heissem Wasser gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet worden war.

Unterhalb 43° wäre also das Hydrat mit $4H_2O$ labil. Gleichwohl bleibt die Umwandlung dieses Hydrats mit einem Teile der Lösung zum Hydrate mit $9H_2O$ kürzere oder längere Zeit aus, und vollendet sich sehr langsam. Man kann das an dem Gehalt der Lösung beurteilen, der vom Werte der Kurve BE auf den Wert der Kurve AB bei der nämlichen Temperatur herabsinken muss. So beobachtete ich bei 30°, drei Stunden nachdem bereits das Hydrat mit $9H_2O$ aufgetreten war, noch einen Gehalt von 4·88% gelöstes Salz und bei 20° nach 12 Stunden noch einen Gehalt von 3·23%. In beiden Fällen war auch ein Teil des Hydrats mit $4H_2O$ ersichtlich noch nicht umgesetzt. In dem Masse als diese Umsetzung sich vollzieht, sinkt der Gehalt der Lösung. Nach einem oder mehreren Tagen ist dieser mit dem von der Kurve AB angegebenen Werte identisch geworden. Je niedriger aber die Temperatur unterhalb 43° sinkt, desto schneller tritt die Umwandlung ein; daher ist es wohl ein glücklicher Zufall, wenn eine Bestimmung der Löslichkeit wie diejenige von Demarçay bei 17° gelingt, ohne dass bereits das Hydrat mit $9H_2O$ sich abzusetzen anfängt, wodurch die Bestimmung gestört wird.

Die Fortsetzung der Kurve DE unterhalb der Umwandlungstemperatur ist ein neues Beispiel der bei Salzen so vielfach auftretenden Übersättigungserscheinungen.

Alle dergleichen Beispiele können mit der Überschmelzung verglichen werden. So auch beim Thoriumsulfat. Die Lösung hat bei 43° den Gehalt 3·35 und also die Zusammensetzung: $Th(SO_4)_2 + 700H_2O$. Unter Freiwerden von Wärme sollte bei 43° die folgende Umsetzung eintreten:

$$Th(SO_4)_2.4H_2O + Th(SO_4)_2 + 700H_2O = Th(SO_4)_2.9H_2O.$$

Je nachdem Lösung oder Hydrat mit $4H_2O$ vorwiegt, ist dieser Prozess also ein partielles oder totales Erstarren. Wie bei homogenen Körpern unter ihrem Erstarrungspunkte, bleibt die Umwandlung eines Salzes in das nächst höhere Hydrat fast immer mehrere Grade unterhalb seiner Umwandlungstemperatur aus.

Neu ist beim Thoriumsulfat nur die ausserordentliche Langsamkeit, mit der sich die Umwandlung vollzieht, auch wenn sie durch Einbringen von einem Partikel des stabilen Hydrats eingeleitet wurde. Bei allen bis jetzt beobachteten Beispielen von Salzen geschah die Umwandlung plötzlich, wie bei der Überschmelzung.

Viel grössere Bedeutung kommt aber dem Fortsatze BC der Kurve AB für das Hydrat mit $9H_2O$ oberhalb 43° zu. Ihre Verwirklichung

ist nur die Folge des Ausbleibens der Umwandlung des Hydrats mit $9H_2O$ in das Hydrat mit $4H_2O$ und Lösung, was stattfinden sollte nach der Gleichung:

$$Th(SO_4)_2.9H_2O = Th(SO_4)_2.4H_2O + Th(SO_4)_2 \text{ aq } 700H_2O.$$

Diese Umwandlung ist also eine partielle Schmelzung, die, wie eine einfache Schmelzung, unter Wärmeaufnahme geschieht.

Beispiele von Verzögerungen der Schmelzung homogener Körper sind nicht bekannt. Von der Verzögerung der damit analogen Umwandlung eines Hydrats in das nächst niedrigere unter Abscheidung von Lösung hatte ich in meiner Übersicht beim Chlorcalcium nur drei Beispiele anführen können,[1]) und dabei blieb diese Erscheinung nur auf ein paar Grade beschränkt.

Beim Thoriumsulfat mit $9H_2O$ erstreckt sich nun eine solche Verzögerung über ein weit grösseres Temperaturintervall, indem sie sehr leicht von 43° bis 60° stattfindet.

Fasst man die zwei Kurvenstücke AB und BD für stabiles Gleichgewicht ins Auge, so ersieht man daraus leicht, wie eine Lösung von bestimmtem Gehalt an $Th(SO_4)_2$ (aber ohne Überschuss vom Hydrat mit $9H_2O$) beim Erwärmen bei desto niedrigerer Temperatur das Hydrat mit $4H_2O$ absetzen muss, je konzentrierter sie ist. Im allgemeinen trifft dies zu, obwohl auch hierbei wegen der genannten Verzögerung die Temperatur etwas höher gebracht werden muss, als mit der Kurve BD übereinstimmt.

Die Ausscheidung selbst ist bereits von früheren Autoren beschrieben worden.

Die Grenzen für die stabile Existenz der Hydrate mit $9H_2O$ und mit $4H_2O$ neben Lösung lassen sich nun angeben. Für $9H_2O$ ist 43° die obere und der kryohydratische Punkt wird die untere Temperaturgrenze bilden. Dieser letzte Punkt wird wegen des sehr geringen Gehalts der Lösung bei dieser Temperatur äusserst wenig von 0° verschieden sein.

Für das Hydrat mit $4H_2O$ bildet 43° die untere Grenze und die obere Grenze ist unweit 100° gelegen, wo es in das Hydrat mit $2H_2O$

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 36 und 40. 1889. Es waren die Hydrate $CaCl_2.6H_2O$, $Na_2SO_4.10H_2O$ und $Na_2CO_3.10H_2O$, welche unweit ihres eigentlichen Schmelzpunktes in niederes Hydrat und Lösung zerfallen müssten. Nur durch Verzögerung dieser Umwandlung konnte bisweilen der normale Schmelzpunkt beobachtet werden.

übergeht (Demarçay). Die genaue Bestimmung dieser Temperatur ist aber unmöglich, weil, wie auch Demarçay bereits beobachtet hat, zu gleicher Zeit die zersetzende Wirkung des Wassers sich kund giebt, so dass das sich ausscheidende neue Hydrat stets etwas basisch ist. (Über seine Löslichkeit bei niederen Temperaturen siehe unten.)

II. Verhalten des wasserfreien Thoriumsulfats.

Nachdem aus dem Vorigen das Verhalten der Hydrate mit 9 und mit $4\,H_2O$ besser bekannt geworden ist, wird es nicht schwer sein, die Beziehungen des wasserfreien Salzes zu diesen beiden klar zu stellen.

Die allererste Hauptfrage ist, was geschieht beim Eintragen des Sulfats in Wasser von 0°? Die Antwort darauf kann nach wiederholter Beobachtung folgende sein. Bringt man das Sulfat portionenweise in Wasser von 0°, von Eis umgeben, so dass die Temperatur nicht steigt, so gelingt es bisweilen (wenn die Wassermenge nicht weniger als das zehnfache ist), alles Salz in Lösung zu bringen. Die dazu benötigte Zeit ist beträchtlich. Im ersten Augenblicke entsteht immer eine trübe Flüssigkeit.

Bisweilen gelingt es aber nicht, das Salz vollständig in Lösung zu bringen, sondern es setzt sich aus der Lösung ein Hydrat ab, und das noch ungelöste wasserfreie Salz setzt sich, allerdings sehr langsam, auch in ein solches um. Versucht man, eine gesättigte Lösung des wasserfreien Salzes zu bereiten, so tritt diese Ausscheidung des Hydrats aus der bereits erhaltenen Lösung, wie die Umwandlung des noch Ungelösten, fast immer innerhalb einer Stunde auf.

Die bei 0° entstandenen Krystalle erwiesen sich meistens als das Hydrat mit $9\,H_2O$.[1]) Erwärmung bis 20° ist also durchaus nicht nötig, um sie zum Vorschein zu bringen. Ihre Ausscheidung vollendet sich aber bei 0° äusserst langsam.

Bestimmt man den Gehalt der Lösung von Zeit zu Zeit, so beobachtet man einen zunehmenden Gehalt, so lange das wasserfreie Sulfat in Lösung geht. Sobald das Hydrat erscheint, nimmt der Gehalt wieder ab. Wenn seine Ausscheidung bald erfolgt, wird man also nur die Abnahme beobachten. Folgende Tabelle giebt einige Beispiele. Unter t steht die Zeit angegeben, welche nach dem Einbringen des wasserfreien Sulfats verlaufen ist. s ist der Gehalt der klaren Lösung, ausgedrückt in Teilen $Th(SO_4)_2$ auf 100 Teile Wasser.

Die Werte von I bis III sind an Thoriumsulfat von Trommsdorff

[1]) Einige Male wurde das Hydrat mit $8\,H_2O$ erhalten. Siehe unter IV.

I		II		III		IV		V		VI	
t	*s*	*t*	*s*	*t*	*s*	*t*	*s*	*t*	*s*	*t*	*s*
2 St.	8·23	$^3/_4$ St.	12·66	15′	22·97	10′	6·05	15′	5·83	15′	7·85
18 „	7·35	$1^1/_2$ „	11·37	30′	12·58	30′	9·43	30′	8·54	30′	12·21
22 „	5·71	3 „	7·75			$2^1/_2$ St.	5·87	$1^1/_2$ St.	10·20	$1^1/_4$ St.	14·22
42 „	4·30	$3^3/_4$ „	4·65					$2^1/_2$ „	9·16	$2^1/_4$ „	11·85
66 „	3·74	$4^1/_2$ „	3·21								
		48 „	1·83								

beobachtet; dasselbe wurde durch Erhitzen auf 350° wasserfrei gemacht. Für die Serien IV bis VI habe ich wasserfreies Sulfat gebraucht, welches Herr Prof. Nilson mir gütigst zur Verfügung stellte. Dieses war schwach geglüht worden, ging deshalb (wie zu erwarten war) noch viel langsamer in Lösung und zeigte ausserdem eine noch langsamere Ausscheidung des Hydrats, das hier anfangs nur $8H_2O$ enthielt (s. weiter unten unter IV). Die Zeit des Anfangs der Hydratierung ist nicht genau festzustellen. Sobald aber die Löslichkeit abnimmt, ist dieser Prozess unzweifelhaft eingetreten. Bei den verschiedenen Proben war diese Zeit sehr ungleich, obwohl sie meistens zwischen 1 und 2 Stunden betrug.

Die Ausscheidung des Hydrats dauert bei 0° mehrere Tage; der Gehalt der Lösung muss beim Gleichgewicht bis auf 0·74 sinken (oder, wenn das Salz mit $8H_2O$ auftritt, auf 1·00).

Bei höheren Temperaturen verhält sich das wasserfreie Sulfat im allgemeinen ganz wie bei 0°. Einige Bestimmungen der Konzentration der Lösungen als Zeitfunktion mögen dies zeigen:

VII (15°)		VIII (25°)		IX (25°)	
t	*s*	*t*	*s*	*t*	*s*
20′	22·30	5′	27·00	15′	16·16
40′	11·60	15′	14·40	35′	18·19
60′	3·08	48 St.	2·26	50′	15·87
4 St.	2·28				

Nr. VII und VIII sind mit Salz von Trommsdorff, Nr. IX mit Salz von Nilson ausgeführt.

Sowohl bei diesen wie bei anderen Versuchen, die nicht quantitativ verfolgt wurden, zeigte sich ein gradueller Unterschied von dem Verhalten bei 0°. Die Zeit bis zum Anfang der Ausscheidung des Hydrats wurde mit erhöhter Temperatur stets kürzer. Bei 15° fing die Ausscheidung noch vor Verlauf einer halben Stunde an; bei 25° bereits nach wenigen Minuten; bei 30° und höher fast sofort nach dem Ein-

bringen des wasserfreien Sulfats. (Das Salz von Nilson zeigte immer grössere Verzögerung.)

Ebenso wurde zweitens die Zeit zur Vollziehung der Ausscheidung kürzer, je höher die Temperatur stieg, wiewohl hierfür keine quantitative Messungen ausgeführt worden sind, weil bei allen diesen Verzögerungserscheinungen allerlei kleine Umstände in Betracht kommen, die nicht zu bestimmen sind.

Die genauere Betrachtung des Verhaltens des wasserfreien Sulfats zeigt also unzweideutig, dass dieses Salz neben Lösung in Bezug auf das Hydrat mit $9\,H_2O$ bei allen Temperaturen labil ist, wobei dieses letztere stabil ist. Diese Thatsache, zusammen mit der Verzögerung der Hydratierung, erklärt den Gebrauch, welchen die Herren Nilson und Krüss vom wasserfreien Salze gemacht haben.

Es darf aber nicht unterlassen werden, jetzt noch zu fragen, ob denn gar keine Temperatur besteht, wobei das wasserfreie Salz neben Lösung stabil sein kann?

Die Betrachtung der Löslichkeitskurven lehrt, dass dies niemals der Fall ist. Aus obigen Tabellen ist keine bestimmte Ziffer für den Gehalt der mit wasserfreiem Salz gesättigten Lösung bei verschiedenen Temperaturen zu entnehmen. Man kann nur sagen, dass der höchste gefundene Wert noch zu niedrig sein muss, und es wird also nicht weit von der Wahrheit entfernt sein, wenn man für 0° einen Gehalt von $+25$ Salz auf 100 Wasser annimmt.[1]) Diese Zahl muss notwendig mit wachsender Temperatur etwas abnehmen, da die Lösungswärme positiv ist.[2])

Wenn also die Lage der Kurve für das wasserfreie Salz nicht genau zu bestimmen ist, so ist wohl sicher, dass sie die Kurve AB für das Hydrat $9\,H_2O$ nicht schneiden kann, die in ihrem Gipfel B einen Gehalt von 3·35 repräsentiert.

Ebensowenig Aussicht besteht auf eine Schneidung der Kurve für das wasserfreie Salz mit der Kurve BD für das Hydrat mit $4\,H_2O$. Die Lösung des wasserfreien Salzes ist viel reicher; sie ist oberhalb 43° übersättigt in Bezug auf das Hydrat mit $4\,H_2O$, wie sie es war in Bezug auf das Hydrat mit $9\,H_2O$ unterhalb 43°.

[1]) Cleve giebt an, 1 Teil Salz löse sich in 20·6 Teilen Wasser von 0°; Nilson löste in 10 Teilen Wasser (Ber. 15, 2524). Da letzterer bemerkt, dass hierbei ein Teil des Hydrates nicht in Lösung gegangen war, können wir gleich schliessen, dass seine Lösung gegenüber dem wasserfreien Salze noch ungesättigt gewesen ist. [2]) Siehe hierüber diese Zeitschr. 4, 60 u. 61 oder ausführlich Recueil etc. 8, 129 u. s. w.

In einem Versuch bei 50° sah ich denn auch bereits nach 10° Ausscheidung der filzigen Krystalle mit $4\,H_2O$. Daher ist wieder eine Löslichkeitsbestimmung des wasserfreien Salzes unmöglich. Ich erhielt bei 50°:

t	s
½ Stunde	6·9
1 „	6·2
2 „	5·0

Die Einstellung des endgültigen Gleichgewichts mit $4\,H_2O$ dauert längere Zeit.

Konnte das Salz mit $2\,H_2O$ unzersetzt neben wässeriger Lösung bestehen, so müsste schliesslich irgendwo oberhalb 100° eine Temperatur auftreten, wobei dieses Hydrat sich in wasserfreies Salz und Lösung zerlegte. Von hierab würde erst das wasserfreie Salz neben Lösung stabil sein können, und es müsste sich also auch hier der labile Teil seiner Löslichkeitskurve für die niedrigeren Temperaturen, an den stabilen Teil anschliessen.

Obwohl dies nun wegen des Auftretens basischer Salze unmöglich ist, könnte man eine solche Übergangstemperatur aufsuchen, bei genügendem Zusatz von Schwefelsäure, um der Zersetzung vorzubeugen. Diese Temperatur würde aber für die Beziehungen des Thoriumsulfats zu reinem Wasser keinen Wert haben.

Man kommt durch eine derartige Überlegung jedenfalls zu dem Resultate:

> die Systeme aus wasserfreiem Thoriumsulfat und wässeriger Lösung sind nur bei labilem Gleichgewichte möglich. Bei 0° ist die Hydratierung wenigstens um .100° verzögert. Ein so vortreffliches Beispiel von Verzögerung ist bis jetzt nicht beobachtet worden.

Auch der Einfluss der Temperatur sowohl auf die Verzögerung der Hydratierung, als auf die Geschwindigkeit der Ausscheidung des Hydrats verdient nähere Betrachtung.

In allen bis jetzt bekannten Beispielen, wobei ein Salz neben Lösung unterhalb seiner Umwandlungstemperatur in das nächst höhere Hydrat bestehen kann, hat man beobachtet, dass die Verzögerung dieser Umsetzung desto kürzer währt, je tiefer man unter die Umwandlungstemperatur hinabgeht. Auch wenn das niedrigere Hydrat nicht in festem Zustande im Überschuss anwesend, die Lösung aber doch über-

sättigt war in Bezug auf das höhere Hydrat, ist regelmässig beobachtet worden, dass die Übersättigung desto kürzer anhält, je mehr man unter die Temperatur hinabsteigt, wobei die Lösung in Bezug auf das auszuscheidende Hydrat gesättigt sein würde.

Das Thoriumsulfat bildet nun eine entschiedene Ausnahme von dieser Regel, da sowohl die Lösungen, die in Bezug auf das Hydrat mit $9\,H_2O$ übersättigt sind, als das wasserfreie Salz neben solchen Lösungen, mit sinkender Temperatur an Beständigkeit zunehmen.

Eine Erklärung hierfür zu suchen würde verfrüht sein, so lange dieses Beispiel einzig dasteht, und so lange selbst bei den Salzen jede Untersuchung über den Einfluss verschiedener Umstände auf die Verzögerung des Übergangs vom labilen zum stabilen Gleichgewichte fehlt, und bei anderen Kategorien von Reactionen die Verzögerungserscheinungen nur sehr oberflächliche Betrachtung erfahren haben.

Bei dem Thoriumsulfat scheint die Grösse dieser Verzögerung zusammenzuhängen mit der Geschwindigkeit, womit die angefangene Hydratausscheidung bis zur Einstellung des endgültigen Gleichgewichts sich vollzieht. Diese wird auch mit sinkender Temperatur immer langsamer.

Bei anderen Salzen hat man bis jetzt diese Geschwindigkeit nicht beobachtet. Vielfach ist man der Meinung, dass die Ausscheidung des stabilen Hydrats fast plötzlich geschieht, sobald sie eingeleitet wird. Nähere Untersuchungen werden wohl zeigen, dass bei vielen Salzen die Geschwindigkeit messbar und mit der Temperatur verschieden ist.

Nur ein Fall, der einige Analogie mit der Umwandlung eines Salzes in ein anderes Hydrat zeigt, ist mir bekannt, wobei der Einfluss der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit über ein grösseres Intervall studiert ist. Ich meine die Umwandlung des monoklinen in den rhombischen Schwefel. Diese Umwandlung ist nur unterhalb 96° möglich. Ganz so, wie man bei einem Salzhydrate erwarten würde, nimmt die Geschwindigkeit der Umsetzung unterhalb dieser Temperatur zu. Jedoch erreicht sie nach Herrn Reicher[1]) bei etwa 40° ein Maximum[2]), um weiter wieder abzunehmen, so dass bei sehr niedriger Temperatur die Umsetzung eine sehr langsame ist.[3])

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **2**, 251. 1883.

[2]) Dieses Verhalten ist offenbar im Widerspruch mit der Annahme, dass eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in einfacher Weise von der Reaktionswärme abhängen sollte. Letztere ist sowohl ober- als unterhalb 40° positiv. Ich will das hier andeuten, weil meines Wissens auf diesen Umstand noch nicht hingewiesen worden ist.

[3]) Ruys, Rec. **3**, 1. 1884.

Das Thoriumsulfat zeigt also eine treffliche Übereinstimmung mit dem Verhalten des Schwefels bei niedrigen Temperaturen. Weil aber das Hydrat mit $9\,H_2O$ über 43° nicht mehr beständig ist, kann man die Existenz eines Geschwindigkeitsmaximums nicht kontrollieren.

Die Vermutung liegt nahe, dass die Schwefelumwandlung vielleicht der Typus aller Umwandlungen von vollkommen heterogenen Systemen[1]), die labil sind, in solche, die stabil sind, ist. Das Thoriumsulfat belehrt uns, wie bei Temperaturen weit unterhalb der Umwandlungstemperatur, sogar bei anwesender Flüssigkeit (die sonst in so vielen Fällen, auch beim Schwefel, die Umsetzung begünstigt), die Geschwindigkeit der Umsetzung sehr klein werden kann.

Hieran will ich noch zwei Bemerkungen knüpfen. Erstens muss diese Erscheinung uns vor voreiligen Schlüssen warnen, auch beim Studium der Salzhydrate, wobei man bisher an sehr schnelles Einstellen des Gleichgewichts neben Lösung gewöhnt war. Vielleicht sind hierauf einige sonderbare Beobachtungen des Herrn Lescoeur[2]) zurückzuführen.

Zweitens stellt der genannte Umstand auch für andere Erscheinungen eine Erklärung in Aussicht, die früher etwas vermessen erschienen sein möchte. So könnte flüssiger Phosphor sehr wohl überschmolzener roter Phosphor sein, wiewohl sogar nach Einbringen des letzteren bei mässigen Temperaturen die Umwandlung fast unmerkbar ist.

Der Beweis, ob diese Auffassung die richtige ist, wird schliesslich nur dadurch zu erbringen sein, dass man zeigt, ob die Tensionskurven der zwei Zustände sich bei genügender Temperaturerhöhung schneiden.

III. Verhalten des Thoriumsulfats mit $2\,H_2O$.

Wie bereits oben ausgeführt ist, sollte dieses Hydrat neben Lösung ungefähr erst bei 100° entstehen, doch wird es zu gleicher Zeit teilweise zersetzt.

Rein erhielt ich es jedoch durch Trocknen der Hydrate mit 9 oder $4\,H_2O$ bei etwa 110°, was auch mit früheren Angaben stimmt.

Bringt man es bei niedriger Temperatur in Wasser, so löst es sich vollständig, jedoch langsam. Dabei wiederholen sich die Erscheinungen, welche beim wasserfreien Salze beschrieben sind. Nach einiger Zeit

[1]) Über vollkommen heterogene Systeme siehe diese Zeitschr. **2**, 471.

[2]) Z. B. die Existenz zweier Hydrate von $Ca(NO_3)_2$ neben Lösung (und Dampf) bei mehreren Temperaturen, was nur aus verzögerter Umsetzung zu erklären ist, da zwei Hydrate neben Lösung (unter eigenem Druck) nur bei einer Temperatur bestehen können.

beginnt die Ausscheidung des Hydrats mit $9\,H_2O$[1]) oder mit $4\,H_2O$ (unterhalb oder oberhalb 43°). Diese Ausscheidungen nehmen auch hier viel Zeit in Anspruch.

Jedoch bleibt die Ausscheidung der Hydrate weniger lange aus, als beim Lösen des wasserfreien Salzes, vielleicht weil die Lösungen noch gehaltreicher sind, als diejenige des wasserfreien Salzes. Die genaue Bestimmung ihres Gehaltes ist unmöglich, eben wegen des Eintritts der Hydratierung. Daher machte ich nur ein paar Bestimmungen:

So war bei 0° { nach 15′ $s = 35{\cdot}50$ / nach 30′ $s = 23{\cdot}20$. (Die Ausscheidung von $9\,H_2O$ war bereits / nach 45′ $s = 17{\cdot}60$ eingetreten.)

bei 16° nach 7′ $s = 31{\cdot}05$. (Die Ausscheidung war eben eingetreten.)

Könnte man eine gesättigte Lösung bereiten, so müsste ihr Gehalt mit steigender Temperatur abnehmen, weil die Lösungswärme positiv ist. Auch hierin stimmt das Hydrat mit $2\,H_2O$ mit dem wasserfreien Salze überein.

IV. Verhalten des Thoriumsulfats mit $8\,H_2O$.

Sowohl Cleve als Nilson und Krüss erhielten ein Sulfat mit $8\,H_2O$. Ersterer sagt nichts weiteres darüber, als dass er es aus einer neutralen Lösung bei 20° bis 25° bekommen hat.[2])

Nilson erhielt dieses Sulfat aus einer Portion des Thorits von Arendal,[3]) während er aus einer anderen Portion das Hydrat mit $9\,H_2O$ bekam. Aus dem Thorit von Brevig erhielten Nilson und Krüss[4]) nur das Hydrat mit $8\,H_2O$, ohne dass sie ermitteln konnten, aus welchem Grunde dabei niemals das Hydrat mit $9\,H_2O$ auftrat. Die Temperatur schien dabei keinen Einfluss zu haben. Es liess sich erwarten, dass auch für diesen Fall die Untersuchung der Löslichkeit Aufschluss darüber geben würde, ob das Hydrat mit $8\,H_2O$ nur in Bezug auf das stabile Hydrat mit $9\,H_2O$ eine labile Form war, oder ob es oberhalb einer bestimmten Temperatur stabil sein könnte.

Aus dem wasserfreien Sulfat, das Herr Nilson mir gütigst zur Verfügung gestellt hatte, und das ein Teil des Materials war, womit er die Bestimmungen von 1887 gemacht hatte, erhielt ich ebenfalls das Hydrat mit $8\,H_2O$ durch Lösen in + 15 Teile Wasser von 0° und Hin-

[1]) Ich habe diese Versuche nur mit dem Hydrate, bereitet aus dem Thoriumsulfat von Trommsdorff, gemacht, und dabei das Auftreten vom Hydrate mit $8\,H_2O$ nicht beobachtet. [2]) Bull. Soc. Chim. (2) **21**, 120. 1874.

[3]) Berl. Ber. **15**, 2527. 1882. [4]) Berl. Ber. **20**, 1670. 1887.

stellen der filtrierten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Ebenso aus wasserfreiem Sulfat, das aufs Neue, durch Abrauchen mit Schwefelsäure von der Thorerde hergestellt wurde, welche ich bei der Analyse der Lösungen erhielt, die mit dem wasserfreien Sulfate des Herrn Nilson bereitet worden waren.

Die erhaltenen Krystalle erhielten von 25·50 bis 25·81 % H_2O. Für $Th(SO_4)_2.8\,H_2O$ berechnen sich 25·35 %. Sie stellten, wie auch obige Autoren angeben, unansehnliche, warzenförmige Krystallaggregate dar, welche sogar unter dem Mikroskope keine deutlichen Formen erkennen liessen.

Für ihre Löslichkeit s, ausgedrückt in Teilen wasserfreien Sulfats auf 100 Teile Wasser, erhielt ich:

Löslichkeit von $Th(SO_4)_2.8\,H_2O$.

t	s
0°	1·00
15°	1·38
25°	1·85
44°	3·71

Diese Werte sind dargestellt durch die Kurve FG. Oberhalb 42° wird auch dieses Hydrat in die flockigen Krystalle des niedrigeren Hydrats mit $4\,H_2O$ um so schneller zersetzt, je höher die Temperatur ist; obwohl die totale Umwandlung, ebenso wie beim Hydrat mit $9\,H_2O$, immer sehr lange Zeit braucht. Nachdem das Gleichgewicht sich endgültig eingestellt hatte, erhielt ich für die Löslichkeit der flockigen Krystalle Zahlenwerte, welche vollkommen übereinstimmen mit der Kurve DB, welche die Löslichkeit des Hydrats mit $4\,H_2O$ darstellt, das aus dem Hydrat mit $9\,H_2O$ früher erhalten worden war. Ich fand:

t	s
70°	1·04
55°	1·97
40°	3·95

Die Umwandlungstemperatur ergiebt sich aus dem Durchschnittspunkt der Kurven FG und DB bei 42°. Doch lässt sich das Hydrat mit $8\,H_2O$ sehr leicht bis auf 60° mit seiner Lösung erwärmen, bevor die Dehydratierung anfängt.

Die Kurve FG liegt oberhalb der Kurve AB. Die Lösungen des Hydrats mit $8\,H_2O$ müssen also in Bezug auf das Hydrat mit $9\,H_2O$

übersättigt sein. Wirklich erhielt ich aus einer bei 40° gesättigten Lösung des Hydrates mit $8H_2O$ durch Aussäen einiger Krystalle desjenigen mit $9H_2O$ eine Ausscheidung dieses letzteren, was ich durch Bestimmung des Wassergehaltes (gefunden 27·30 %), sowie durch mikroskopische Beobachtung feststellte.

Da die Kurve FG die Kurve AB nicht schneidet, besteht keine Temperatur, über welche hinaus das Salz mit $8H_2O$ stabil sein sollte. Wegen des geringen Unterschiedes in der Löslichkeit der Salze mit $9H_2O$ und $8H_2O$ lässt sich weiter erwarten, dass die relative Stabilität des Hydrats mit $8H_2O$ ziemlich gross sein wird.

Hiermit stimmt überein, dass bei den Löslichkeitsbestimmungen das Hydrat sich nicht veränderte, und dass es nicht möglich ist anzugeben, warum das eine Mal das Salz mit $8H_2O$, das andere Mal mit $9H_2O$ aus der übersättigten Lösung krystallisiert. Dass die Temperatur keinen Einfluss hat, stimmt ganz gut mit der fast parallelen Lage der beiden Löslichkeitskurven überein.

Nach Herrn Nilson schien die Herkunft des Salzes einigen Einfluss zu haben, insoweit das Salz aus Thorit von Brevig ihm nur das Hydrat mit $8H_2O$ lieferte. Es wäre schwierig zu begreifen, worin dieser Einfluss bestehen müsste bei einem Salze, das so sorgfältig gereinigt worden war. Es freut mich darum um so mehr, ein paar Mal das Salz mit $9H_2O$ auch aus diesem Material erhalten zu haben.

So bei den Proben IV und V (S. 206). Das wasserfreie Salz war nach zwei Tagen noch nicht völlig hydratiert, denn die Analyse eines Teiles gab 7·80 und 7·35 Mol. H_2O, und unter dem Mikroskop war kein einziger Krystall von $9H_2O$ zu erkennen, sondern nur ein mikrokrystallinisches Pulver. Nachdem aber die Lösung mit dem achten Hydrate noch zwei Monate bei Temperaturen zwischen 15° und 22° gestanden hatte, war unter dem Mikroskope zu sehen, dass ein Teil des Krystallpulvers in die schönen, scharf begrenzten monoklinen Krystalle des neunten Hydrats umgewandelt war.

Die Umwandlung war jedoch lange noch nicht vollständig und zeigte also noch grössere Langsamkeit, als die Hydratierung des wasserfreien Salzes.

Das andere Mal erhielt ich eine sehr schöne Krystallisation des neunten Hydrats aus der Probe wasserfreien Salzes, die in der Lösung bei 50° zuerst in das Hydrat mit $4H_2O$ umgewandelt worden war (s. S. 208), nachdem diese Masse nachher zwei Tage bei $+20°$ gestanden hatte.

Auch das Hydrat mit $6H_2O$, aus demselben Material stammend (s. unter V), hat sich mehrere Male in das Salz mit $9H_2O$ umgewandelt.

Ich glaube also den Schluss ziehen zu dürfen, dass man fast gleichberechtigt ist, die Entstehung des achten wie des neunten Hydrates zu erwarten, was nicht ausschliesst, dass winzige und bis jetzt unbekannte Einflüsse vielleicht die Ausscheidung des einen oder anderen Hydrats begünstigen.

So hatte ich zuerst beim Salze von Trommsdorff, sowohl aus dem wasserfreien Salze als aus den Hydraten mit $2\,H_2O$ und $4\,H_2O$, stets nur das Salz mit $9\,H_2O$ bekommen. Als ich aber nachher verschiedene Überreste meiner Löslichkeitsbestimmungen in einer grösseren Menge Wasser löste, und die klare, verdünnte Lösung bei Temperaturen zwischen 15° und 22° über Schwefelsäure verdunsten liess, bekam ich eine ansehnliche Menge des achten Hydrats (gefunden: 25·55 % Wasser).

Nachdem ich dieses Hydrat bei 350° entwässert, und das wasserfreie Salz in 15 Teile Wasser von 0° gelöst hatte, sah ich jedoch aus der klaren Lösung wieder nur das Hydrat mit $9\,H_2O$ sich ausscheiden.

V. Thoriumsulfat mit $6\,H_2O$.

Dieses Hydrat ist bis jetzt nicht beschrieben worden. Herr Nilson schickte mir 7·5 g eines Salzes, das sich nach zweijährigem Stehen in einem mit Löschpapier bedeckten Becherglase aus einer mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung desselben Materials ausgeschieden hatte, woraus er nur das Hydrat mit $8\,H_2O$ hatte erhalten können. Er hatte diese Krystalle sorgfältig mit Wasser abgespült und zwischen Löschpapier getrocknet, und war der Meinung, dass sie sich auch als das Hydrat mit $8\,H_2O$ erweisen sollten.

Dies war jedoch nicht der Fall. Den Wassergehalt, bestimmt durch vierstündiges Erhitzen auf 350° (wonach das Gewicht konstant blieb), fand ich zu 20·43 %.

$Th(SO_4)_2 . 6\,H_2O$ fordert: 20·36 % H_2O.

Unter dem Mikroskope erwies sich das Salz als aus sehr kleinen Krystallnadeln bestehend, wodurch es sich auch vom Salze mit $8\,H_2O$ scharf unterscheidet. Offenbar war also durch das Konzentrieren der Lösung und die Einwirkung der zugesetzten Schwefelsäure dieses niedrigere Hydrat entstanden.

Es war also auch zu erwarten, dass es sich in reiner wässeriger Lösung wieder höher hydratieren würde. Dies war auch der Fall. Doch geht die Hydratierung sehr langsam vor sich, wie man nach folgenden Löslichkeitsbestimmungen beurteilen kann.

Mit einer Probe erhielt ich bei 0° in der gesättigten Lösung:

nach $^3/_4$ Stunden: 1·67 %.
„ $1^3/_4$ „ 1·50 %.

Mit einer neuen Probe bei 20°:

nach $^1/_2$ Stunde: 2·43 %.
„ 7 Tagen: 1·77 %.
„ 22 „ 1·59 %.

Bereits nach zwei Tagen waren in dem Salze, das auf dem Boden lag, deutliche Krystalle vom neunten Hydrat zu beobachten.

Nach 22 Tagen erwies sich der feste Überschuss unter dem Mikroskope fast ausschliesslich als das Hydrat mit $9\,H_2O$. Die Analyse der zwischen Filtrierpapier gepressten Salzmasse gab 8·97 Mol. Wasser.

Also war vielleicht ein kleiner Teil des Hydrats noch nicht, oder anfangs in das achte Hydrat, umgewandelt.

Mit der Hydratierung hängt also eine Verminderung der Löslichkeit zusammen, und deshalb ist ihre genaue Bestimmung ebenso unmöglich, wie beim Hydrate mit $2\,H_2O$ und beim wasserfreien Salz. Um aber wenigstens einigermassen über ihre Grösse urteilen zu können, habe ich mit dem übrigen Salze so schnell wie möglich einige Bestimmungen hintereinander mit derselben Menge Substanz bei verschiedenen Temperaturen gemacht, bei jeder Temperatur eine Stunde schüttelnd. So erhielt ich:

Angenäherte Löslichkeit von $Th(SO_4)_2.6\,H_2O$.

t	s
0°	1·50
15°	1·63
30°	2·45
45°	3·85
60°	6·64

Diese Werte sind angedeutet durch die punktierte Kurve HK.

Offenbar werden sie desto mehr zu niedrig sein, je höher die Temperatur, weil das Salz desto längere Zeit Gelegenheit gehabt hatte, sich zu hydratieren.

Der Wert bei 60° ist viel zu niedrig, weil bei dieser Bestimmung die Umsetzung in die nämlichen flockigen Krystalle, welche auch aus den Hydraten mit 8 und $9\,H_2O$ hervorgingen, bereits begonnen hatte. Jedenfalls sieht man, dass das Hydrat mit $6\,H_2O$ etwas löslicher ist, als die Hydrate mit 8 und mit $9\,H_2O$, und damit stimmt sein mehr labiler Charakter überein.

Ich habe auch noch untersucht, zu welchem Hydrate die aus dem

sechsten Hydrate oberhalb 45° entstandenen flockigen Krystalle sich bei niedriger Temperatur wieder hydratieren.

Nachdem sie bei 15° mit der Lösung fünf Tage gestanden hatten, waren sie grösstenteils in das neunte Hydrat umgewandelt. Dies zeigte sowohl das Mikroskop, als auch die Analyse eines Teiles des Bodensatzes, der 8·5 Mol. Wasser ergab, an.

Das übrige stand noch drei Monate unter der Lösung und enthielt nachher 8·79 Mol. Wasser. Somit nimmt auch hier die vollständige Hydratation viel Zeit in Anspruch.

Da dieses Material hervorgegangen war aus dem Thorit von Brevig, das Herrn Nilson niemals $Th(SO_4)_2 . 9\,H_2O$ geliefert hatte, so ist aufs Neue bewiesen, dass das Auftreten der Hydrate mit 8 oder mit $9\,H_2O$ von Umständen abhängt, die nicht näher bekannt sind.

Obige Untersuchung hat also den Widerspruch gelöst, der scheinbar anwesend war im Verhalten des wasserfreien Thoriumsulfats mit den allgemeinen Regeln, die von mir für die Beziehungen der verschiedenen Hydrate eines und desselben Salzes gegeben waren.

Sie hat gezeigt, wie beim Thoriumsulfat Hydratation und Dehydratation mit so ausserordentlicher Langsamkeit vor sich gehen, dass dadurch labile Zustände über sehr grosse Temperaturintervalle möglich sind. Sie hat endlich die Beziehungen des wasserfreien Salzes und der Hydrate mit 9, 8, 6, 4 und $2\,H_2O$ zu einander klar gelegt.

Leiden, 10. Februar 1890.

Über die Beziehung zwischen der biologischen Wirkung anorganischer Substanz und ihren optischen Eigenschaften.

Von

James Blake.

In einer früher in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung[1]) lenkte ich die Aufmerksamkeit auf einige Thatsachen, welche eine Beziehung zwischen der Wirkung unorganischer Substanzen auf belebte Materie und den Molekularschwingungen herzustellen scheinen, wie sie sich durch die optischen Eigenschaften der Reagentien offenbaren. Ich habe nun vor, weiter im Einzelnen auszuführen, wie weit die verschiedenen Faktoren, welche die biologische Wirkung einer Substanz bestimmen, in ihren Wirkungen durch eine Prüfung der mit ihnen verknüpften optischen Phänomene erklärt werden können.

Die wichtigsten Faktoren, welche für die biologische Wirkung einer Substanz bestimmend sind, findet man in ihren isomorphen Beziehungen, ihrer Wertigkeit und ihrem Atomgewicht, und ich möchte jetzt betrachten, wie der Einfluss dieser Faktoren auf die optischen Eigenschaften der Reagentien sich äussert.

Was den Zusammenhang zwischen den isomorphen Beziehungen der Elemente und ihren Spektren anlangt, so stehen mir keine sehr genauen Daten zu Gebote, doch ist man allgemein zu der Annahme gelangt, dass in derselben Gruppe von Elementen die Spektra homologe sind. Dasselbe findet man bei der biologischen Wirkung, da alle Elemente derselben Gruppe zu analogen Reaktionen Veranlassung geben, wenn sie mit belebter Materie in Kontakt gebracht werden.

Bei Versuchen mit Verbindungen von 44 Elementen fänd ich nur zwei Fälle, wo die biologische Wirkung eines Elementes nicht mit seinen isomorphen Beziehungen in Übereinstimmung war, nämlich bei den Kaliumsalzen und den Stickstoffverbindungen. Bei diesen Elementen sind nun die Spektra von denen der anderen Elemente derselben Gruppe

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 769.

verschieden, zu denen sie bez. gehören. Wir kennen zu wenig die Absorptionsspektra der Verbindungen einwertiger Metalle, um der Ausnahmestellung des Kaliums viel Gewicht beizulegen; sein Emissionsspektrum unterscheidet sich von denen anderer einwertiger Elemente nur durch die Abwesenheit von Linien mittlerer Brechbarkeit.

Die Spektra des Stickstoffs und seiner Verbindungen sind viel sorgfältiger geprüft worden und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass sie durchaus von den Spektren der anderen Elemente verschieden sind. Dieser Unterschied in den Spektralerscheinungen jenes Elementes ist von einem durchgreifenden Unterschied in der biologischen Wirkung begleitet. Und nicht nur unterscheidet sich der Stickstoff in seinen Spektralbeziehungen gänzlich von den anderen Elementen, sondern der Einfluss seiner Verbindungen auf die Lichtabsorption und das Brechungsvermögen in Kohlenstoffverbindungen zeigt, dass er optisch ein ausserordentlich aktives Element ist; diese optische Aktivität ist nun aber von einer deutlich ausgesprochenen biologischen Aktivität begleitet.

Es ist mir nicht bekannt, dass die optischen Eigenschaften der Elemente, welche vermittelnde Glieder zwischen zwei isomorphen Gruppen sind, in Verbindung mit ihren isomorphen Beziehungen untersucht worden sind. Biologisch geben sie zu Reaktionen Veranlassung, welche die von ihnen verknüpften Gruppen charakterisieren; die Salze des Bleies z. B. wirken auf die Lungennerven in derselben Weise, wie die Elemente der *Na*-Gruppe, und auf die motorischen Nerven wie die Elemente der *Ba*-Gruppe.

Der Einfluss der Wertigkeit auf die biologische Wirkung äussert sich nicht in der Weise, wie ich schon gezeigt habe, dass sie die allgemeine Wirkung der Reagentien, sondern dass sie das Wirkungsgebiet bestimmt. Die einwertigen Elemente wirken auf die kleinste Anzahl von Nervencentren, die zweiwertigen auf eine grössere Zahl und unter den dreiwertigen Elementen finden sich solche, welche alle die wichtigeren Nervencentren affizieren. Wie der Einfluss der Wertigkeit die optischen Eigenschaften der Körper ändert, hat sich aus den Untersuchungen von Gladstone, Brühl u. a. ergeben, aber ich weiss nicht, ob ein Versuch vorliegt, diese Änderung im Brechungsvermögen als durch die Wertigkeit verursacht mit einem bestimmten Wechsel in den Molekularschwingungen einer Substanz in Verbindung zu bringen. Vom biologischen Gesichtspunkte aus ist die wahrscheinlichste Erklärung des Einflusses der Wertigkeit auf Molekularschwingungen die, dass mit zunehmender Wertigkeit die Zahl der Schwingungssysteme in den Molekülen grösser wird und daher eine Wirkung auf eine grössere Zahl von

Nervencentren stattfindet. Dass eine solche Annahme, um den Einfluss der Wertigkeit auf die biologische Wirkung einer Substanz zu erklären, angängig ist, wird nach den Untersuchungen von Cornu, Hagenbach und Deslandres über die harmonischen Beziehungen der Spektrallinien sehr wahrscheinlich. Der letzte Autor macht, nachdem er auf die verschiedenen Schwingungssysteme im Bandenspektrum des Stickstoffs hingewiesen hat, die folgende Bemerkung[1]): „La plupart des spectres citées paraissent être des fonctions de trois paramètres; mais si l'on se rapporte à la partie du spectre total actuellement connue, le spectre d'absorption de l'oxygène montre des variations de deux paramètres seulement, et le spectre de l'hydrogène d'une paramètre." Obwohl Deslandres über den Zusammenhang dieser verschiedenen Arten von Spektren mit der Wertigkeit weiter nichts bemerkt, so ist es doch nicht wahrscheinlich, dass allein durch ein zufälliges Zusammentreffen im Spektrum des dreiwertigen Stickstoffs die Linien in drei Reihen, beim zweiwertigen Sauerstoff in zweien und beim einwertigen Wasserstoff in einer Reihe geordnet sein sollten. Sollte diese Anordnung der Spektrallinien von der Wertigkeit der Elemente abhängen, so dürfte die von mir gegebene Erklärung des Einflusses der Wertigkeit auf die biologischen Reaktionen wahrscheinlich korrekt sein; doch müssen wir weitere spektroskopische Untersuchungen abwarten, bevor die Sache entschieden werden kann.

Der Einfluss des Atomgewichts als eines Faktors, welcher die biologische Wirkung eines Elements beeinflusst, zeigte sich nicht darin, dass es den allgemeinen Charakter seiner Wirkung, sondern nur dass es die Intensität bestimmte, und trat nur beim Vergleich der Wirkungen von zu derselben isomorphen Gruppe gehörigen Substanzen zusammen. In dem allgemeinen Charakter der Wirkung eines Elementes derselben Gruppe machte es keinen Unterschied, ob das Atomgewicht 7 (*Li*) oder 206 (*Tl*) ist, aber es genügt eine viel kleinere Quantität vom Elemente mit dem höheren Atomgewicht, um dieselbe Wirkung hervorzurufen.[2]) Es ist möglich, dass diese Zunahme in der Intensität biologischer Wirkung, welche durch zunehmendes Atomgewicht verursacht ist, mit der Zunahme des Molekularvolums in Verbindung steht, welche in den homologen Reihen der Elemente gewöhnlich das zunehmende Atomgewicht begleitet. Dass dem so ist, wird deutlich durch das Verhalten der Salze von Palladium und Platin bestätigt. Hier wirkt das Element mit dem

[1]) Compt. rend. vom 4. April 1887.

[2]) Diese Thatsache unterscheidet deutlich die hier betrachteten Reaktionen von den gewöhnlichen chemischen Wechselwirkungen.

niedrigsten Atomgewicht intensiver als das mit dem höheren, indem die Salze des Palladiums, in das Blut injiziert, die Thätigkeit der Nervencentren schon bei kleinerer Dosis hemmen, als die Platinsalze. Beim Vergleich der Molekularvolumina von Palladium und Platin finden wir, dass diese Elemente eine Ausnahme von der Regel bilden, welche in derselben Elementenreihe das Molekularvolum mit dem Atomgewicht verknüpft, indem das Atomvolum des Palladiums dem des Platins gleich ist.

Diese Beziehung zwischen biologischer Wirkung und Atomgewicht fand sich nur bei den elektropositiven Elementen vor. Bei den elektronegativen ist die allgemeine biologische Wirkung zwar noch von ihren isomorphen Beziehungen bestimmt, aber weder die Wertigkeit der Elemente noch ihr Atomgewicht übt denselben Einfluss auf ihre Wirkungsweise wie bei den elektropositiven Elementen aus.

Hoffentlich werden die vorgebrachten Thatsachen die Aufmerksamkeit auf eine Methode lenken, welche meiner Meinung nach bei der Untersuchung der Molekulareigenschaften der Materie nützlich sein kann. Der Umstand, dass eines der angewendeten Reagentien belebte Materie ist, wird wohl kein Hindernis ihrer Anwendung sein. Es ist Zeit, dass die Schranken, welche biologische Reaktionen von denen verwandter Wissenschaften trennen, entfernt werden. Die bisher durch Anwendung physikalisch-chemischer Methoden erreichten Vorteile werden vermutlich viel grösser werden, wenn man die Biologie in Mitwirkung zieht.

San Francisco, den 15. Oktober 1889.

Über Stickstofftrioxyd und -tetroxyd.

Von

William Ramsay.

Dass Stickstofftetroxyd ein der Formel N_2O_4 entsprechendes Molekulargewicht besitzt, zeigte ich 1888 mittelst Raoults Methode, indem Essigsäure als Lösungsmittel angewendet wurde. Die erhaltenen Zahlen schwankten zwischen 90·3 und 95·9, während 92 das berechnete Molekulargewicht für N_2O_4 ist. In der letzten Zeit habe ich einige Resultate gewonnen, aus denen das Molekulargewicht des Trioxyds zu berechnen ist, sowie auch einige Beobachtungen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Oxyde.

Es sind unzweifelhaft zwei verschiedene chemische Substanzen, die alle beide den Namen Untersalpetersäure oder Stickstoffperoxyd erhalten haben. Ich möchte den Vorschlag machen, dass der Name Stickstoffperoxyd dem Körper NO_2 gegeben werde, während der Körper N_2O_4 Stickstofftetroxyd heissen mag. In dieser Weise wäre die jetzige Verwirrung vermieden, welche es nötig macht, die Formel dieser Körper auszusprechen, so oft man sie voneinander unterscheiden will.

1. Darstellung von Stickstoffperoxyd und -tetroxyd. Wenn man Salpetersäure mit Arsenigsäureanhydrid destilliert, so erhält man eine bläulichgrüne Flüssigkeit, welche aus einem Gemisch von Peroxyd, Tetroxyd und Trioxyd besteht. Setzt man Schwefelsäure zu dem Gemisch von Salpetersäure und Arsenigsäureanhydrid, so erhält man ein rotes Destillat, worin kein Trioxyd vorhanden ist. Doch bleibt viel Stickstoffperoxyd in Verbindung mit der Schwefelsäure als Nitroxyl- resp. Nitrylsulfat, und ist nicht daraus zu gewinnen. Die bläuliche Flüssigkeit kann durch einen Strom von Sauerstoff in das Peroxyd umgewandelt werden, doch wird hierbei bloss Stickoxyd entfernt. Es entsteht wenig Verbindung von Sauerstoff mit Trioxyd; denn durch einen Strom eines indifferenten Gases wird dieselbe Verwandlung bewirkt. Ich will die Möglichkeit einer solchen Vereinigung nicht ausschliessen, doch halte ich es für wahrscheinlicher, dass das Trioxyd entfernt wird, als dass es sich mit Sauerstoff verbindet. Richardson hat sogar be-

wiesen,[1]) dass, wenn man reines Peroxyd erhitzt, es sich in Stickoxyd und Sauerstoff spaltet, und dass, wenn man das erhitzte Rohr abkühlt, sich eine blaue Flüssigkeit kondensiert. Dieses Verhalten beweist, wie er bemerkt, dass Stickoxyd leichter in Verbindung mit Peroxyd tritt, als mit freiem Sauerstoff.

Nun hat man eine einfache Methode, beliebige Quantitäten Peroxyd zu erhalten, indem man das Trioxyd mit dem Pentoxyd mischt. Es ist nicht einmal nötig, das reine Pentoxyd zu bereiten, sondern man löst einfach Phosphorpentoxyd in gut gekühlter Salpetersäure auf. Giesst man in ein derartiges Gemisch ein durch Trioxyd blaugefärbtes Tetroxyd, so verschwindet die blaue oder grüne Farbe augenblicklich und das reine Tetroxyd und Peroxyd kann abgegossen und destilliert werden.

2. Schmelzpunkt des Tetroxyds. Der Schmelzpunkt von N_2O_4 wird bei $-9°$ von den älteren Beobachtern angegeben; Deville und Troost[2]) haben $-10°$ gefunden. Als Mittel von vier gut untereinander stimmenden Versuchen, von denen je zwei mit verschiedenen Präparaten ausgeführt wurden, habe ich gefunden, dass die überkühlte Flüssigkeit beim Erstarren die Temperatur $-10{\cdot}14°$ ergab, eine Zahl, welche mit der Angabe von Deville und Troost genügend übereinstimmt.

3. Molekulargewicht und Schmelzwärme von Stickstofftetroxyd. Man kann diese Konstanten aus der Schmelzpunktserniedrigung des Tetroxyds in Gegenwart von Substanzen von bekanntem Molekulargewicht ermitteln. Für diesen Zweck habe ich Chloroform und Chlorbenzol angewendet. Eine kleine Flasche mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer als Stöpsel wurde mit einer gewogenen Menge Chloroform resp. Chlorbenzol beschickt; dann wurde sie mit Tetroxyd gefüllt, und nachdem das Thermometer an seinen Platz gesetzt war, wurde der ganze Apparat wieder gewogen. Der Gefrierpunkt wurde wie gewöhnlich bestimmt.

I) N_2O_4 angewendet 17·3046 g
$CHCl_3$ gelöst 0·5269 g = 3·045 pro 100 N_2O_4
Gefrierpunkt $-11{\cdot}2°$; Erniedrigung 1·06°
Erniedrigung für 1 $CHCl_3$ pro 100 $N_2O_4 = 0{\cdot}35°$
„ pro Molekül $CHCl_3$ $0{\cdot}35 \times 119{\cdot}4° = 41{\cdot}0$.

II) N_2O_4 angewendet 16·7650 g
C_6H_5Cl gelöst 0·4931 g = 2·941 pro 100 N_2O_4
Gefrierpunkt $-11{\cdot}23°$; Erniedrigung 1·09°
Erniedrigung für 1 C_6H_5Cl pro 100 $N_2O_4 = 0{\cdot}37°$
„ pro Molekül C_6H_5Cl $0{\cdot}37 \times 112{\cdot}4 = 41{\cdot}7$.

[1]) Chem. Soc. **51**, 397.
[2]) Compt. rend. **64**, 257.

Die Molekularerniedrigung darf man also als 41 annehmen.

Diese Zahl, durch 0·63 dividiert, sollte das Molekulargewicht von N_2O_4 angeben, da Raoult gefunden hatte, dass die Konstante 0·63 sich aus Versuchen mit Ameisensäure und Essigsäure, mit Benzol, Nitrobenzol und Äthylendibromid ergab. Doch 41·0 | 0·63 = 65, eine von dem Molekulargewicht des N_2O_4, 92, ziemlich abweichende Zahl.

Die Schmelzwärme von N_2O_4 lässt sich bekanntlich auch aus der Molekularerniedrigung berechnen[1]) nach der Formel

$$W = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{t}.$$

Nun ist $T = 262{\cdot}86°$, der absolute Schmelzpunkt von N_2O_4, und $t = 41$; somit haben wir

$$W = \frac{0{\cdot}02 \times 69094}{41} = 33{\cdot}7 \text{ Cal.}$$

Die Schmelzwärme von N_2O_4 scheint bis jetzt nicht bestimmt zu sein; ich hielt es daher für ratsam, die Bestimmung auszuführen.

Die Methode war die gewöhnliche. Eine bestimmte Menge N_2O_4 wurde in der kleinen, mit dem eingeschliffenen Thermometer gestöpselten Flasche abgewogen, zum Erstarren gebracht, und die abgegebene Wärme in einem Calorimeter beobachtet. Die spezifische Wärme der Flüssigkeit wurde in analoger Weise bestimmt, sowie auch die Wärmekapazität der kleinen Flasche samt Thermometer. Die Versuche wurden wiederholt, um die spezifische Wärme des festen Tetroxyds zu ermitteln. Die einzelnen Daten sind folgende:

		I	II
a) Totale Wärme			
Tetroxyd genommen		7·9315 g	7·5635 g
Temperaturänderung		33·04°	32·23°
Abgegebene Wärme		428·5 cal.	402·0 cal.
Wärmekapazität der Flasche		0·212 cal. für einen Grad.	
b) Spezifische Wärme von N_2O_4			
Tetroxyd genommen		7·9315 g	
Temperaturänderung		22·29°	16·48°
Abgegebene Wärme	22·29°	— 4·104 cal.	— 3·886 cal.

Subtrahiert man die Wärmekapazität der Flasche und dividiert durch das Gewicht, so erhält man die

Spezifische Wärme von N_2O_4	0·491	0·463	im Mittel: 0·477.
c) Von der totalen Wärme wird die Wärmekapazität des flüssigen N_2O_4 subtrahiert. Sie beträgt	87·8 cal.	84·2 cal.	
Wärmekapazität der Flasche	7·0 cal.	6·8 cal.	
Es bleibt	333·7 cal.	311·0 cal.,	

[1]) van't Hoff.

welche zum Erhitzen von N_2O_4 bis zu seinem Schmelzpunkt, und zum Schmelzen derselben verbraucht werden. Da es zwei Unbekannte sind und auch zwei Gleichungen, so lässt sich die Schmelzwärme berechnen. Die spezifische Wärme des festen N_2O_4 ergiebt sich fast genau zu 1·0, und die Schmelzwärme ist also 32·2.

Es ist sehr unwahrscheinlich, dass die spezifische Wärme von N_2O_4 so hoch wie 1·0 ausfallen kann; der hohe Wert rührt unzweifelhaft von Versuchsfehlern her. Wäre sie 0·5, so beeinflusste der Wert die Schmelzwärme bedeutend; aus dem ersten Versuch ergäbe sich 37·2 und aus dem zweiten 36·7. Man darf wohl annehmen, dass die Schmelzwärme zwischen 32·2 und 37·2 liegt, und jedenfalls ist die Übereinstimmung zwischen diesen Zahlen und der aus der Gefrierpunktserniedrigung berechneten Schmelzwärme, 33·7, eine genügende, wenn man die Schwierigkeit der Arbeit mit einem solchen Material, wie Stickstofftetroxyd, ins Auge fasst.

Entweder also ist das Stickstofftetroxyd eine Ausnahme zur Regel, dass die Molekularerniedrigung durch das Molekulargewicht dividiert 0·63 als Quotient giebt, oder es besteht das sogenannte Tetroxyd aus einem Gemisch von Peroxyd und Tetroxyd. Die letzte Annahme scheint mir in Widerspruch mit den früheren Bestimmungen des Molekulargewichts, sowie auch mit den bekannten Eigenschaften der Substanz, z. B. Farbe, Dichte u. s. w., zu stehen.

4. Molekulargewicht des Stickstofftrioxyds (Salpetrigsäureanhydrid). Da das Peroxyd ein Dissociationsprodukt des Trioxyds ist, bietet es einen besonderen Vorteil, als Lösungsmittel für das Trioxyd das Peroxyd zu benutzen, da die Dissociation durch die Gegenwart eines der Dissociationsprodukte bekanntlich vermindert wird.

Das Tetroxyd wurde abgewogen und sodann bis — 20° abgekühlt. Ein Strom von Stickoxyd wurde durchgeleitet, welcher bald die orange Farbe in eine blaue veränderte. Das Gewicht wurde wieder ermittelt und der Gefrierpunkt vom Gemisch bestimmt.

	I	II	III
Tetroxyd genommen	18·1482 g	22·5910 g	19·2445 g
Absorbiertes Stickoxyd	0·1063 g	0·3092 g	0·1550 g
Erzeugtes Trioxyd	0·2693 g	0·7833 g	0·3800 g
Verbrauchtes Peroxyd	0·1630 g	0·4741 g	0·2300 g
Übrigbleibendes Tetroxyd	17·9852 g	22·1169 g	19·0145 g
N_2O_3 pro 100 Teile N_2O_4	1·497 T.	3·542 T.	2·000 T.
Gefrierpunkt des Gemisches	— 10·91°	— 11·83°	— 11·18°
Erniedrigung für 1 N_2O_3 pro 100 N_2O_4	0·514°	0·477°	0·520°
Molekulargewicht von N_2O_3	80·9	92·7	81·0
Berechnetes Molekulargewicht	76·0	—	—

Es scheint also, dass das Trioxyd wenig Neigung besitzt, sich zu komplizierteren Molekulargruppen zu verbinden; das höhere Molekulargewicht bei 3·5 Teilen auf 100 des Lösungsmittels deutet vielleicht auf eine unvollständige Bindung. Hierin unterscheidet sich N_2O_3 von den anderen Oxyden, mit denen es Ähnlichkeit zeigt; denn die Formeln von Arsentrioxyd und Antimontrioxyd sind As_4O_6 resp. Sb_4O_6; und mein Freund Prof. Thorpe hat mir in der letzten Zeit mündlich mitgeteilt, dass die Formel des entsprechenden Phosphortrioxyds wirklich P_4O_6 ist, und nicht P_2O_3, wie früher angenommen.

5. Eigenschaften des Stickstofftrioxyds. Die grüne oder blaue Flüssigkeit, welche gewöhnlich als Stickstofftrioxyd angesehen wird, ist in Wirklichkeit ein Gemenge dieses Oxyds mit Tetroxyd resp. Peroxyd. In Gemeinschaft mit Herrn Cundall zeigte ich vor einigen Jahren, dass die ersten Portionen von Gas, welche von einem solchen Gemenge abgegeben werden, Stickstoff und Sauerstoff, der Formel N_2O_3 entsprechend, enthalten, und dass ein solches Gasgemisch aus molekularen Anteilen von NO und NO_2 resp. N_2O_4 besteht. Die zurückbleibende Flüssigkeit war nicht mehr blau, sondern grün gefärbt, und ihre Formel war beinahe NO_2 resp. N_2O_4.

Es schien mir als möglich, dass das Trioxyd viel leichter dissociierbar ist, als man gewöhnlich vermutet; und ich habe daher einige Versuche gemacht, um zu erfahren, ob die blaue Flüssigkeit bei genügender Kälte erstarrt.

Eine Menge Tetroxyd wurde bei -20^0 mit Stickoxyd gesättigt; es wurde sodann rasch in ein mittelst flüssigen Stickoxyduls gekühltes Rohr eingegossen. Weisse Krystalle schieden sich ab, doch war es stets möglich, mit einem Glasstab eine blaue Flüssigkeit daraus zu pressen. Das Trioxyd war also bei -90^0 immer noch flüssig. Etwas Stickoxydul wurde alsdann in das innere Rohr hineingespritzt, und es löste sich die blaue Flüssigkeit im Stickoxydul auf, während einige weisse Krystalle hinterblieben. Während der Abdampfung des Oxyduls schlug sich eine scheinbare Kruste auf den Glaswänden nieder, doch waren es bloss weisse Krystalle von Tetroxyd; denn wenn man das Rohr so neigte, dass die Flüssigkeit die Krystalle berührte, so hinterblieben sie in rein weisser Farbe.

Diese blaue Lösung zeigte einen Absorptionsstreifen zwischen 544 λ und 590 λ, doch keine Bänder gleich denjenigen des Tetroxyds. Es besitzt eine rein blaue Farbe, wie Kobaltglas.

Das Trioxyd lässt sich aus dem Tetroxyd und Stickoxyd selbst bei dieser sehr niedrigen Temperatur bereiten. Die farblose Flüssigkeit,

welche beim Zusetzen von Tetroxyd zu Stickoxydul entsteht, nahm, nachdem sie mit Stickoxyd gesättigt war, eine blaue Farbe an. Die Temperatur wurde während des Durchganges des Stickoxyds noch niedriger, und das Stickoxyd wurde teilweise fest; doch war die flüssige Portion stets blau. Selbst bei einer Temperatur von — 99° entstanden keine Krystalle.

Durch Abdampfen des Stickoxyduls wurde alles Stickoxyd aus dem Rohr hinausgetrieben. Es war nun von Interesse zu ermitteln, ob das Trioxyd sich bei dieser Temperatur zersetzt. Einige Blasen von Sauerstoff, in das Rohr eingelassen, gaben eine rote Farbe im oberen Teil desselben. Es muss also Stickoxyd anwesend gewesen sein, und da diese Erscheinung wiederholt werden konnte, scheint es, dass selbst bei — 90° das Trioxyd in Tetroxyd und Stickoxyd zersetzbar ist. Wir müssen also schliessen, dass das Trioxyd ein sehr unbeständiger Körper ist, und dass es nur in Gegenwart seines Zersetzungsprodukts, N_2O_4, existenzfähig ist.

Über den Bau der Linienspektren der chemischen Grundstoffe.

Von

Dr. J. R. Rydberg,

Privatdocent an der Universität zu Lund.

(Vorläufige Mitteilung.)

Die Untersuchungen, von deren wichtigsten Ergebnissen ein Auszug hier gegeben wird, werden in den „Svenska Vetensk.-Akad. Handlingar, Stockholm“ ausführlich dargelegt werden. Sie erstrecken sich bis jetzt nur auf die Grundstoffe der Gruppen I, II, III des periodischen Systems; es giebt aber keinen Grund daran zu zweifeln, dass die gefundenen Gesetze nicht ebenfalls für die Spektren aller übrigen Grundstoffe gültig sind.

Bei den Rechnungen habe ich mich, anstatt der Wellenlängen (λ), der Wellenzahlen (n) bedient, $n = 10^8 . \lambda^{-1}$, wenn λ in Ångströmschen Einheiten ausgedrückt ist. Wie man sieht, bestimmen diese Zahlen die Anzahl der Wellen in 1 cm in Luft (760 mm, 16° C. nach Ångström) und sind innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler den Schwingungszahlen proportional.

1. Die „langen“ Linien der Spektren bilden Doppellinien oder dreifache Linien, ausgezeichnet durch die Eigenschaft, dass die Wellenzahlen der entsprechenden Komponenten sich bei jedem Grundstoffe durch konstante Differenzen (r) unterscheiden.

Diese Eigenschaft, die vom Verfasser selbständig gefunden worden ist, ist von Hartley schon früher angezeigt worden bei *Mg*, *Zn*, *Cd*. Die Werte der konstanten Differenz wechseln von $r = 3{\cdot}1$ bei *Be* bis $r = 7784{\cdot}2$ bei *Tl*. In jeder Gruppe von Grundstoffen wächst der Wert von r in etwas rascherem Verhältnis, als das Quadrat des Atomgewichts. Z. B.:

	Bo	*Al*	*Ga*	*In*	*Tl*
P	10·9	27·04	69·9	113·4	203·7
r	10·5	109·6	823·6	2212·4	7784·2

	Bo	*Al*	*Ga*	*In*	*Tl*
$\frac{100\nu}{P^2}$	8·84	14·99	16·86	17·20	18·76

Nach der Ähnlichkeit der Spektren zu schliessen, würden die Linien von *Li* (der einzige Grundstoff ausser *H*, bei welchem man nur einfache Linien beobachtet hat) doppelt sein mit $\nu = 0{\cdot}8$, was z. B. bei der roten Linie ($\lambda = 6705{\cdot}2$) einem Unterschied in λ gleich 0·36 Ångström'schen Einheiten entspricht. Die brechbarste der Komponenten würde die grösste Intensität besitzen.

Die Grundstoffe der Gruppen I und III (ungerades Sättigungsvermögen) haben nur Doppellinien; dreifache Linien (Triplets) findet man bei den Grundstoffen der Gruppe II (gerades Sättigungsvermögen). Als Beispiel werde ich die Doppellinien von *Tl* und die dreifachen Linien von *Hg* anführen.

Thallium.

λ_1	5349·5	3528·3	3229·0	2921·3	2825·4	2710·4	2669·1	2609·4	2552·0	2517·0
ν	7792·6	7796·6	7794·9	7785·5	7766·1	7773·9	7783·1	7781·2	7794·2	7780·7
λ_2	3775·6	2767·1	2579·7	2380·0	2317·0	2238·7	2210·0	2169·0	2128·6	2104·8

Quecksilber.

λ_1	5460·5	3662·9	3341·2	3021·0	2925·2	2798·5
ν_1	4633·0	4644·0	4638·0	4602·9	4644·1	4626·6
λ_2	4358·0	3130·4	2892·9	2652·2	2575·3	2477·7
ν_2	1763·4	1766·1	1776·4	1761·9	1759·0	—
λ_3	4047·0	2966·4	2751·5	2533·8	2463·7	—

Bei den dreifachen Linien wächst das Verhältnis der beiden konstanten Differenzen $\frac{\nu_1}{\nu_2}$ von 2·01 bei *Mg* bis 2·63 bei *Hg*. Auch bei diesen Elementen (der Gruppe II) trifft man Doppellinien, welche demselben Gesetze folgen wie die übrigen; der Wert der Differenz ν_0 von diesen Doppellinien ist ungefähr 2·2mal grösser, wie die erste Differenz ν_1 der Tripletten desselben Grundstoffes. Man hat z. B. bei

	Ca	*Zn*	*Cd*
ν_0	223·2	876·5	2483·8
ν_1	103·2	388·4	1172·5
$\frac{\nu_0}{\nu_1}$	2·16	2·23	2·12

Diese Doppellinien umfassen die stärksten Linien der zweiwertigen Elemente.

2. Die entsprechenden Komponenten der Doppellinien bilden Reihen, deren Glieder Funktionen der aufeinander

folgenden ganzen Zahlen sind. Jede Reihe kann annäherungsweise durch eine Gleichung von der Form

$$n = n_0 - \frac{N_0}{(m+\mu)^2}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

ausgedrückt werden, wo n die Wellenzahl ist, m eine beliebige ganze Zahl (die Ordnungszahl des Gliedes), $N_0 = 109721{\cdot}6$, eine für alle Reihen und alle Grundstoffe gemeinschaftliche Konstante, n_0 und μ Konstanten, die den speziellen Reihen eigen sind. Wie man sieht, bezeichnet n_0 die Grenze, welcher sich die Wellenzahl n nähert, wo m unendlich wird.

Liveing und Dewar haben das Vorkommen der Reihen zuerst erkannt, wie auch ihr verschiedenes Aussehen. Es giebt darunter drei Arten: diffuse Reihen, scharfe Reihen und Hauptreihen. Die beiden ersten Arten werden von den oben erörterten doppelten oder dreifachen Linien gebildet. Man hat folglich bei den Elementen der Gruppen I und III vier verschiedene Reihen dieser beiden Arten; bei den Grundstoffen der Gruppe II hat man deren sechs; ich habe sie die erste, zweite, dritte diffuse oder scharfe Reihe genannt. Die Linien der ersten Reihe jeder Art sind die stärksten und die am wenigsten brechbaren.

Die Hauptreihen habe ich bisher nur in der Gruppe I gefunden. Sie sind doppelt, die Doppellinien sind aber nicht derselben Art wie die in Nr. 1 beschriebenen; die Komponenten nähern sich nämlich einander mit steigendem m (siehe Nr. 3). Ich nenne erste Hauptreihe die stärkere von beiden, welche auch die brechbarere ist. Die Hauptreihen enthalten die stärksten Linien des Spektrums (in der Gruppe I), demnächst kommen die diffusen Reihen (deren einzelne Linien eigentlich doppelt sind, vgl. Nr. 4), die scharfen Reihen sind die lichtschwächsten. In den einzelnen Gruppen nimmt die Lichtstärke mit steigender Ordnungsnummer ab, ebenso wie in den einzelnen Reihen die Linien mit wachsendem m schwächer werden.

Als Beispiel der Reihen und ihrer Berechnung werde ich die Hauptreihe von *Li* anführen:

Formel: $n = 43487{\cdot}7 - \dfrac{109721{\cdot}6}{(m+0{\cdot}9596)^2}$

m	1	2	3	4	5	6	7	8	9
λ beob.	6705·2	3232	2741	2561·5	2475	2425·5	2394·5	2373·5	2359
λ berech.	6704·8	3229·8	2740·5	2562·3	2475·3	2425·9	2394·9	2374·1	2359·5
Diff.	− 0·4	− 2·2	− 0·5	+ 0·8	+ 0·3	+ 0·4	+ 0·4	+ 0·6	+ 0·5

3. Die verschiedenen Reihen eines Grundstoffes sind unter sich durch Beziehungen verbunden in einer Weise, welche zeigt, dass sie sämtlich einem einzigen Systeme von Schwingungen angehören. Um diese Beziehungen zu zeigen, gebe ich hier unten als Beispiel die Formeln der diffusen und scharfen Reihen von *Na*:

	Diffuse Gruppe	Scharfe Gruppe
Erste Reihe	$n = 24481{\cdot}8 - \frac{109721{\cdot}6}{(m+0{\cdot}9887)^2}$	$n = 24485{\cdot}9 - \frac{109721{\cdot}6}{(m+0{\cdot}6445)^2}$
Zweite Reihe	$n = 24496{\cdot}4 - \frac{109721{\cdot}6}{(m+0{\cdot}9887)^2}$	$n = 24500{\cdot}5 - \frac{109721{\cdot}6}{(m+0{\cdot}6445)^2}$

Die Reihen derselben Gruppe (diffus oder scharf) haben denselben Wert von μ; die Differenz der n_0-Werte ist gleich ν (oder ν_1 und ν_2). Es folgt dieses von der Grundeigenschaft der Doppellinien. Bei *Na* hat man $\nu = 14{\cdot}6$.

Die Reihen derselben Ordnung (erste, zweite, dritte) haben in den verschiedenen Gruppen denselben Wert von n_0; sie unterscheiden sich durch die Werte von μ. Der Unterschied der Zahlen 24481·8 und 24485·9, die von einander völlig unabhängig sind, beträgt nur 0·7 Ångström'sche Einheiten. Man findet bei allen untersuchten Spektren dieselbe Übereinstimmung, wenn man die n_0-Werte aus den letzten Gliedern der Reihen berechnet. Z. B., wenn n_1 die aus den diffusen, n_2 die aus den scharfen Reihen erhaltenen Werte bezeichnet:

	Li	*Mg*	*Cd*	*Tl*
n_1	28598·5	39777·9	40775·9	41485·9
n_2	28601·1	39779·9	40789·1	41486·5

Auch zwischen den Hauptreihen und den scharfen Reihen findet ein sehr enger Zusammenhang statt. Schreibt man nämlich Gleichung (1) in der mehr symmetrischen Form

$$\pm \frac{n}{N_0} = \frac{1}{(m_1+\mu_1)^2} - \frac{1}{(m_2+\mu_2)^2}, \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

so ergiebt sich, dass diese Gleichung, ohne Veränderung der Konstanten μ_1 und μ_2, eine Hauptreihe oder eine scharfe Reihe annäherungsweise darstellt, je nachdem man die eine oder die andere der ganzen Zahlen m_1 und m_2 als veränderlich annimmt; der Zahl, welche unverändert bleibt, muss der Wert 1 beigelegt werden.

Um das Spektrum eines der Alkalimetalle mit grosser Annäherung zu berechnen, braucht man nur vier Konstanten (bei *Li* sogar nur deren drei), die allgemeine Konstante N_0 nicht mitgezählt.

Durch den Vorschlag eines Bezeichnungssystems der Reihen und Linien habe ich versucht ein Mittel zu geben, um den Zusammen-

hang der einzelnen Teile eines Spektrums mit dem ganzen Systeme von Schwingungen kurz angeben zu können und zugleich die Zusammengehörigkeit der entsprechenden Linien verschiedener Elemente deutlich hervortreten zu lassen. Einige Beispiele werden genügen, um die Einrichtung und Anwendung dieses Systems zu zeigen. $K[D_1, 4]$ bezeichnet die vierte Linie der ersten diffusen Reihe des Kaliumspektrums ($\lambda = 5801$); $Mg[S_2]$ die (ganze) zweite scharfe Reihe von Mg ($\lambda = 5172{\cdot}0$, $3331{\cdot}8$, $2938{\cdot}5$, $2778{\cdot}7$, 2695, 2646); $Rb[P_{12}, 2]$ die zweite Doppellinie der Hauptgruppe von Rb ($\lambda = 4202$ und 4216]; die Linien werden einzeln mit $Rb[P_1, 2]$ und $Rb[P_2, 2]$ resp. bezeichnet.

4. Die Wellenlängen und Wellenzahlen der sich entsprechenden Linien, wie auch die Werte der Konstanten ν, n_0, μ der sich entsprechenden Reihen bei den verschiedenen Grundstoffen, sind periodische Funktionen des Atomgewichts.

Als Beispiel mögen die Wellenlängen des zweiten Gliedes ($m = 2$) der diffusen Reihen dienen, nebst den Werten von ν (bei den Tripletten ν_1 und ν_2), die mit kleineren Ziffern auf ihren resp. Plätzen zwischen den Wellenlängen gegeben sind. Diese Werte von ν sind Mittelwerte aus den Differenzen der Wellenzahlen aller Doppellinien, die bei den Rechnungen angewendet worden sind. Die Komponenten der Doppellinien sind selbst doppelt; die weniger brechbare der sekundären Komponenten ist die schwächere, entspricht aber der konstanten Differenz und ist folglich als die wahre Komponente der Doppellinie zu rechnen.

		Li	*Na*	*K*	*Cu*	*Ag*	*Au*
I	λ_1	6102	8199	12330	5217·1	{5470·0 {5464·0	{5862·0 {5836·0
	ν	(6·8 ber.)	14·6	56·4	242·2	917·2	3819·5
	λ_2		8187		5152·6	5208·7	4792·0
		Be	*Mg*	*Ca*	*Zn*	*Cd*	*Hg*
II	λ_1	3130·3	3837·9	{4455·2 {4454·0	3344·4	{3611·8 {3609·4	{3662·9 {3654·4
	ν_1	3·1	41·4	103·2	388·4	1160·2	4637·3
	λ_2	3130·0	3832·1	{4435·3 {4434·5	3301·7	{3466·7 {3465·2	{3130·4 {3124·5
	ν_2	—	20·6	51·4	187·4	538·4	1766·0
	λ_3	—	3829·2	4425·0	3281·7	3402·7	2966·4
		B	*Al*	—	—	*In*	*Tl*
III	λ_1	2497·0	3091·9	—	—	{3257·8 {3255·5	{3528·3 {3517·8
	ν	10·5	109·6	—	—	2212·4	7784·2
	λ_2	2496·2	3081·2	—	—	3038·7	2767·1

Die Linien von *Li* und *K* sind, aller Wahrscheinlichkeit nach, doppelt wie die übrigen, ihre Komponenten sind aber noch nicht getrennt beobachtet worden.

Die periodische Veränderlichkeit der Konstanten erlaubt, das Spektrum eines Grundstoffes durch Interpolation zu berechnen, wenn die Spektren der angrenzenden Elemente des periodischen Systems bekannt sind. Um zu zeigen, wie weit man durch eine solche Interpolation reichen kann, will ich die Wellenlängen der ersten Glieder der diffusen und scharfen Reihen im Spektrum des *Ga* anführen. Sie sind berechnet ohne die (beiden) gemessenen Linien dieses Grundstoffes in irgend einer Weise zu Hülfe zu nehmen, oder sie sogar bei der Rechnung gegenwärtig zu haben.

Die interpolierten Konstanten sind (vgl. Nr. 3):

	n_0	ν		μ
Erste Reihe	47547·1	831·6	Diffuse Gruppe	0·8363
Zweite Reihe	48378·7		Scharfe Gruppe	0·1568

und die daraus berechneten Wellenlängen:

	Diffuse Gruppe			Scharfe Gruppe		
m	1	2	3	2	3	4
Erste Reihe	6663·4	2949·2	2494·3	4173·7	2737·0	2427·4
Zweite Reihe	6313·5	2878·6	2443·6	4033·7	2676·1	2379·3

Die scharfe Doppellinie ($m = 2$) fällt mit den beiden Linien, die bisher gemessen sind, beinahe zusammen. Ihre Wellenlängen sind nämlich:

Nach Lecoq de Boisbaudran: 4170, 4031 $\nu = 826·9$

Nach Delachanal und Mermet: 4171, 4033 $\nu = 820·3$

Die Übereinstimmung ist sogar besser, als man überhaupt erwarten könnte.

Endlich will ich bemerken, dass die Anschauungen Lockyer's von der Dissociation der Grundstoffe mit den Ergebnissen meiner Untersuchungen völlig unvereinbar sind. Die von Lockyer bei *Na* und *K* beobachteten Erscheinungen beweisen nur, dass, bei den leuchtenden Atomen wie bei den tönenden Körpern, die relative Intensität der Teiltöne eines Klanges unter Umständen wechseln kann. Die Linien, von denen die Rede ist, gehören nämlich ohne Zweifel demselben Systeme von Schwingungen an.

Lund, im Februar 1890.

Über die Steighöhen der Lösungen in Kapillarröhren und über das allgemeine Gesetz dieser Erscheinung.

Von

Dr. M. Goldstein.

Seit sechs Jahren mit der Frage über die Steighöhen der Salzlösungen beschäftigt, habe ich meine Resultate in dem Journal der russischen Chemischen Gesellschaft für 1884 und 1888 veröffentlicht. In diesen Abhandlungen habe ich indessen kein allgemeines Gesetz für die Steighöhen auffinden können. Da es aber mir jetzt gelungen ist, wie es mir scheint, solch ein Gesetz aufzustellen, erlaube ich mir, den Lesern dieser Zeitschrift einige meiner Resultate darzulegen.

Obwohl die Kapillarerscheinungen schon seit Jahrhunderten als ein Gebiet genannt werden können, in welchem mehrere Gelehrte vieles leisteten (schon der berühmte Künstler Leonardo da Vinci hat sich mit Kapillarität beschäftigt), ist dennoch, was die Steighöhen der Lösungen anbetrifft, nur sehr wenig gearbeitet worden. Es giebt zwar mehrere Untersuchungen auch in dieser Richtung, aber da sie fast alle bei „gewöhnlicher" Temperatur ausgeführt worden waren, sind sie nicht miteinander vergleichbar, und man kann daher aus diesen Untersuchungen nur qualitative, aber keine quantitativen Schlüsse ziehen. Meine Untersuchung wurde nach der Methode von Gay-Lussac ausgeführt. Die Röhren wurden sorgfältig mit KHO, HNO_3, H_2SO_4 gereinigt, darauf bis 400° mehrere Stunden erwärmt und unmittelbar nach dem Erwärmen in die Lösung gebracht. Die Weite der Kapillarkanäle war in verschiedenen Punkten der Röhre bestimmt worden. So ergab sich nach dieser Bestimmung:

Röhre Nr. 1.

	Länge der Quecksilbersäule in mm	Gewicht des *Hg* in mg	Radius in mm	Temperatur	Mittel
1	203·3	290·0	0·1830	16·5	$r = 0{\cdot}1833$
2	127·33	182·8	0·1836	„	

Röhre Nr. 2.

	Länge der Quecksilbersäule in mm	Gewicht des *Hg* in mg	Radius in mm	Temperatur	Mittel
1	177·84	78·0	0·1014	19·0	
2	93·00	40·8	0·1014	„	
3	91·92	40·0	0·1010	20·0	
4	84·12	36·8	0·1014	19·0	
5	82·80	36·0	0·1017	18·5	
6	82·42	36·4	0·1014	19·3	$r = 0·1015$
7	62·10	27·4	0·1018	18·5	
8	45·85	19·8	0·1017	19·0	
9	44·14	19·4	0·1016	19·0	
10	24·05	10·6	0·1017	19·0	

Die Steighöhe des Wassers in der Röhre Nr. 1 erwies sich bei $22° = 80·57$ (Mittel aus 52 Einzelbestimmungen), folglich, wenn wir nach Borelli's Gesetz auf ein Rohr von 1 mm Radius umrechnen,

$$h.r = 14·768 \text{ mm}; \quad \frac{hr}{2} = 7·384; \quad \frac{hrd}{2} \text{ bei } 22° = 7·369 \; (d = 0·997849).$$

Vergleichen wir unsere Resultate mit denen von Brunner und Desains, so ist

$F = 7·355$ bei 22° (Brunner, Pogg. Ann. **70**).
$F = 7·365$ „ „ (Desains, Ann. de Chim. et de Phys. (3) **51**, 1857).
$F = 7·369$ „ „ Meine Bestimmung.

Was die Röhre Nr. 2 anbetrifft, so habe ich in dieser Röhre eine Steighöhe des Wassers $= 152·77$ mm bei 22° (Mittel aus 52 Bestimmungen) beobachtet. Da r bei dieser Röhre $= 0·1015$, so müssen wir nach Umrechnen eine Steighöhe $= 146·2$ mm erhalten. Dieser Unterschied zwischen der Rechnung und Beobachtung rührt daher, dass der Kapillarkanal dieser Röhre nicht cylindrisch, sondern elliptisch war. Ich habe daher zwei Stücke von dieser Röhre abgeschnitten und die Beziehung ihrer Halbaxen mikroskopisch untersucht. Das geschieht ganz leicht, wenn man den Kanal mit Wachs füllt und die Rohrstücke so einstellt, dass die Röhrenaxe mit der optischen Axe des Mikroskops zusammenfällt. Mittelst eines Mikrometerokulars erhält man den Quotienten aus den Halbaxen. Die Beziehung der Halbaxen erwies sich als 1 : 0·6185 (Mittel aus 12 Bestimmungen auf vier verschiedenen Transversalschnitten ausgeführt). Prof. Dr. Preobrajensky hat die Theorie von Laplace auf elliptische Röhren durchgeführt und nach seinen Rechnungen musste die Steighöhe in meiner Röhre Nr. 2 $= 152·8$ mm sein. Die Beobachtung ergab 152·77.

Bei den Untersuchungen über die Steighöhen der Flüssigkeiten in den Röhren hat man sehr oft mit zufälligen Fehlern, die nicht leicht zu bemessen sind, zu thun. Infolge dessen findet man Resultate, aus denen keine Schlüsse zu ziehen sind. Will man diese Zufälligkeiten möglichst vermeiden, so hat man nur mit wenigstens zwei Röhren gleichzeitig zu arbeiten. Da sieht man gleich, ob man den Grund der Fehler in den Röhren oder in den äusseren Bedingungen zu suchen hat. So z. B. habe ich eine Beobachtung über die Steighöhe der $NiCl_2$-Lösung in zwei Röhren parallel ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

Röhre Nr. 1.	Röhre Nr. 2.
$h = 77{\cdot}5$	140·9
77·4	145·5
77·4	143·8
77·5	137·2
77·6	139·0
77·4	138·0

Es ist ersichtlich, dass der Grund der Fehler in der Röhre Nr. 2, aber nicht etwa in äusseren Bedingungen (Änderung der Temperatur oder Verunreinigungen der Lösung) zu suchen war; denn wären die äusseren Einflüsse daran schuld, so hätte man diese Inkonstanz der Zahlen in beiden Röhren gehabt. Infolge dessen wurde die Röhre Nr. 2 mit KHO-Lösung, dann mit HNO_3 gewaschen und bis 400° erwärmt. Die darauf folgende Untersuchung derselben $NiCl_2$-Lösung ergab:

$h = 146{\cdot}7$
146·7
146·6
146·6
146·5

Bekanntlich sind die Steighöhen in den Kapillaren sehr stark durch den Winkel, mit dem die Flüssigkeit die Wand der Röhre schneidet, beeinflusst. Wächst der Winkel, sinkt die Flüssigkeit dem Cosinus des Winkels proportional. Quincke (Wied. Ann. 3.), der diese Änderung des Winkels bei Gold, Silber und Platin untersuchte, fand:

	2 Minuten nachdem die Platte benetzt worden war	10 Minuten nachdem die Platte benetzt worden war
	2φ	2φ
Platin	10° 41′	18° 13′
Gold	4° 16′	8° 18′
Silber	11° 32′	17° 58′

Bei meiner Untersuchung in Kapillarröhren habe ich diese Veränderlichkeit in den Steighöhen nicht bemerkt und ich glaube überhaupt,

dass, wenn man gute Röhren hat, dieser Umstand nicht besonders zu fürchten ist. Meine Resultate in dieser Richtung sind nämlich folgende:

Wasser.

	Steighöhe h	Temperatur t
1. Beobachtung	152·8	22°
	Nach 12 Stunden	
	152·7	„
2. Beobachtung	153·7	19°
	Nach 12 Stunden	
	153·6	„

KJ-Lösung.

Steighöhe h	Temperatur t
143·0	19·6
143·0	„
142·9	„
142·9	„
Nach 4 Stunden.	
142·8	19·6

Bei den Lösungen, wo eine teilweise Zersetzung stattfindet, sind die Unterschiede in den Steighöhen viel grösser. So z. B. war es der Fall mit einer Lösung von $MnCl_2$.

Unmittelbar nach dem Auflösen habe ich folgende Resultate erhalten:

$h = 143{\cdot}5$
$143{\cdot}2$
$143{\cdot}3$

Nach 9 Tagen (indem die Lösung sich teilweise zersetzte und verdunstete):

$h = 134{\cdot}8$

Die Lösung wurde wieder in die Röhre eingesaugt:

$h = 140{\cdot}9$
Nach 36 Stunden.
$h = 137{\cdot}4$
Nach dem Einsaugen.
$h = 140{\cdot}2$
Nach 18 Stunden.
$h = 136{\cdot}8$
Nach dem Einsaugen.
$h = 140{\cdot}3$

Der Unterschied $h = 143{\cdot}3$ und $h = 140{\cdot}3$ hängt von der Änderung der Konzentration ab, die Steighöhen aber, 134·8, 137·4, 136·8, hängen von der Zeit und teilweiser Zersetzung der Lösung ab.

Nach einigen Angaben ändern sich die Steighöhen in den Kapillarröhren, wenn in das Gefäss, welches die Lösung enthält, etwas Staub

hineinfällt. Da es aber sehr schwer ist, dieses Hineinfallen von Staub zu vermeiden, habe ich besondere Versuche angestellt, um mich über den Einfluss von fremden, sich in der zu untersuchenden Lösung nicht lösenden Substanzen zu unterrichten. In einem Fall habe ich nämlich auf die Oberfläche der Lösung in meinem Gefäss etwas Sem. Lycopodii gebracht, in dem zweiten Versuch ein paar Tropfen Olivenöl. Aber weder im ersten noch im zweiten Versuch hat sich die Steighöhe merklich verändert. Dasselbe war auch zu beobachten, als ich ganz vorsichtig auf die Oberfläche der Flüssigkeit ein paar Tropfen Alkohol fallen liess. Man sah keine Änderungen in der Steighöhe während wenigstens einer Stunde. Ganz verschieden ist es aber, wenn man nicht einen Tropfen, sondern nur eine kleine Quantität von Alkoholdampf in den Kanal der Röhre hineinlässt. Da fällt die Steighöhe momentan um einige Millimeter.

Die Salze, die ich zu meinen Untersuchungen anwandte, waren die „chemisch reinen" des Handels. Aber sie sind dennoch sehr weit von der „chemischen" Reinheit entfernt. Die Chloride sind in dieser Beziehung besser, als die Bromide und Jodide. Aber auch die Chloride sind mehr oder weniger unrein. So z. B. ergab das Lithiumchlorid bei der Analyse 79·88 % Chlor statt 82·9 %, welche dieses Salz enthalten muss. Infolge dessen wurden sämtliche Salze mehrere Male umkrystallisiert und die aus ihnen erhaltenen Lösungen analysiert.

Ein Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht der gelösten Salze und der Steighöhe ihrer Lösungen zeigte sich in allen, oder fast in allen Fällen. Folgende Zahlenwerte sollen dies beweisen. Will man diesen Zusammenhang ermitteln, so kann man auf verschiedene Weise operieren. Man nimmt entweder Lösungen verschiedener Salze von solchen Konzentrationen, dass sie gleiche Steighöhen zeigen, oder man nimmt Lösungen von gleicher Konzentration und untersucht die Unterschiede in den Steighöhen und die Beziehung dieser Steighöhen zum Molekulargewicht. In den nachstehenden Tabellen sind Zahlen beider Art gegeben.

Röhre Nr. 1.

Formel des Salzes	Steighöhe h	Prozentgehalt	Molekulargewicht
$NaBr$	73·9	17·776	103
$CdCl_2$	73·4	„	183
$BaCl_2$	72·5	„	208
CdJ_2	69·4	„	366

Röhre Nr. 2.

$NaBr$	141·6	„	103
$CdCl_2$	138·8	„	183

Formel des Salzes	Steighöhe h	Prozentgehalt	Molekulargewicht
$BaCl_2$	136·0	17·776	208
CdJ_2[1])	122·0(?)	„	366
	Röhre Nr. 3.		
$NaCl$	113·2	23·4	58·5
KF	114·0	23·2	58·0
KBr	107·0	23·8	119·0
$NaCl$	114·6	11·7	58·5
KBr	111·5	11·9	119·0
$NaCl$	115·8	5·85	58·5
KBr	114·0	5·90	119
Zweite Reihe der Versuche, in denen die Steighöhen ungefähr gleich sind.			
$ZnCl_2$	93·5	54·4	136
KJ	93·5	49·8	166
KCl	112·3	22·35	74·5
$CaCl_2$	112·3	11·1	111·0
$ZnCl_2$	103·6	27·2	136
$BaCl_2$	104·0	20·8	208
$SrCl_2$	111·0	15·8	158·5
KCl	111·1	29·8	74·5
$NaCl$	114·6	11·7	58·5
KJ	114·6	5·5	166·0
	Röhre Nr. 2.		
$BaCl_2$	135·6	20·8	208
$SrCl_2$	135·5	31·6	158·5

Die Zahlenwerte, die sich auf die Röhre Nr. 3 beziehen, sind nicht zu den quantitativen Schlüssen verwendbar, da bei ihnen nicht ganz genau die Temperaturen berücksichtigt sind. Sie sind vielmehr nur beispielswegen angeführt. Diese Zahlen werden in einer folgenden Abhandlung umgerechnet werden, um sie genau vergleichbar zu machen. Jedenfalls sieht man hier, dass die Steighöhen der Salzlösungen im engsten Zusammenhang mit ihrem Molekulargewichte stehen.

Aber hier sehen wir noch kein allgemeines Gesetz, welches die Beziehung zwischen den Steighöhen und Molekulargewichten uns liefern könnte. Jetzt wollen wir dieses Gesetz einzuführen versuchen.

Es ist allgemein bekannt, dass zwischen den Steighöhen und den Dampfspannungen eine unbekannte Beziehung stattfindet. Nämlich schon seit lange hat Mendelejew bewiesen, dass nach den Steighöhen resp.

[1]) Das Cadmiumjodid giebt ausnahmsweise eine konstante Höhe äusserst langsam. Während 24 Stunden erhielt ich folgende Zahlenwerte: 129, 128·2, 127·4, 125·9, 123·9, 122·0. Weitere Änderungen habe ich nicht bemerkt, und ich glaube, dass in dieser Lösung eine Änderung (wahrscheinlich eine Bildung complizierter Moleküle) stattfindet.

deren Abnehmen durch Temperaturänderungen man den sogenannten kritischen Punkt der Flüssigkeit berechnen kann. Ferner hat Schiff bemerkt, dass die Siedetemperatur auch mit den Kapillaritätskonstanten in naher Beziehung steht. Man kann aber auch aus theoretischen Gründen beweisen, dass die Gesetze über die Dampfspannungen und die Steighöhen dieselben sind, und diesen Beweis werde ich in meinen künftigen Mitteilungen zu geben versuchen. Da aber das Gesetz der Dampfspannungen ganz einfach dargestellt werden kann durch die Formel

$$\frac{f-f'}{f}=\varkappa g,$$

wo f die Dampfspannung des Lösungsmittels, f' die der Lösung, $\varkappa$ eine Konstante und g das Gewicht der gelösten Substanz ist; so habe ich versucht, ob eine solche Formel nicht auch für die Steighöhen in den Kapillarröhren angewendet werden könne, indem ich dieser Formel folgende Gestalt gebe:

$$\frac{H-h}{H.M}=C.$$

H bezeichnet die Steighöhe des Wassers, h die Steighöhe der Lösung, M das Molekulargewicht der gelösten Substanz und C eine Konstante, die sich mit dem Prozentgehalt der gelösten Substanz ändert.

Da aber die Salzlösungen weder den Gesetzen von Wüllner und Raoult noch dem Gesetze des osmotischen Druckes folgen, schien es mir angemessen, um die Richtigkeit dieses Kapillardepressionsgesetzes zu kontrollieren, die von mir erhaltenen Zahlenwerte mit dem van't Hoffschen Koeffizienten i zu multiplizieren. Den Koeffizienten i entnahm ich der Abhandlung von S. Arrhenius (siehe diese Zeitschrift), und da Arrhenius zwei Reihen von Zahlenwerten für den Koeffizienten i giebt, nahm ich das Mittel.

Es ergab sich dabei folgendes:

Prozentgehalt	Formel des Salzes	Temperatur T	Molekul.-Gew. M	Steighöhe d. Wassers H bei T^0	Steighöhe d. Lösung h bei T^0	$\frac{(H-h)10000}{HM}$	i nach Arrhenius	$\frac{10000.H-h}{HM}i$
17·776	$NaCl$	22·8	58·5	152·4	146·0	7·18	1·86	13·35
„	KCl	22·0	74·5	152·8	144·6	7·20	1·84	13·24
„	$MgCl_2$	21·8	95·0	153·0	145·4	5·26	2·52	13·26
„	$CaCl_2$	22·8	111·0	152·4	143·7	5·14	2·60	13·36
„	$SrCl_2$	22·0	158·5	152·7	140·0	5·24	2·63	13·78
„	$BaCl_2$	21·6	208·8	153·1	136·1	5·33	2·58	13·77
„	$CoCl_2$	22·2	129·0	152·7	141·7	5·58	2·50(?)	13·95
„	$NiCl_2$	22·2	130·0	152·7	141·0	5·90	?	?
„	$MnCl_2$	15·5	126·0	154·5	143·4	5·70	?	?
„	$CdCl_2$	15·5	183·0	154·5	138·8	5·55	2·50(?)	13·87

Bemerkenswert ist hier, dass die Koeffizienten i auch bei den konzentrierten Lösungen anwendbar sind. Vielleicht ist der absolute Wert dieser Koeffizienten ein anderer für meine Lösungen, aber wahrscheinlich bleibt die Beziehung dieser Koeffizienten bei zunehmender Konzentration dieselbe.

Ich entnehme hier einige Daten aus der Abhandlung von Valson (Ann. de Chimie et de Phys., 1870, S. 361 u. ff.). Wenn ich Valson's Zahlenwerte auf dieselbe Art umrechne, so bekomme ich folgende Resultate:

Prozentgehalt	Formel	Steighöhe des Wassers H	Steighöhe der Lösung h	$\frac{(H-h)i10000}{HM}$
5	$NaCl$	60·6	59·7	4·7
	KCl	„	59·6	4·1
	$CaCl_2$	„	59·5	4·2
	$SrCl_2$	„	58·8	4·9
	$BaCl_2$	„	58·7	3·9
	$CdCl_2$	„	58·5	4·7

Da die Differenzen $H-h$ bei Valson äusserst klein sind, hat man hier keine grosse Konstanz in den Werten von $\frac{(H-h)i}{HM}$ zu erwarten, ein kleiner Fehler hat schon einen sehr grossen Einfluss auf den Wert $\frac{(H-h)i}{HM}$. Dass aber bei Valson solche Fehler in der That sich finden, sieht man am klarsten, wenn man seine Tabellen studiert; man findet z. B., dass fünfprozentige Lösungen von $BaCl_2$ und $ZnCl_2$ gleiche Steighöhen haben, was zweifellos falsch ist.

Dass die Grösse C von der Konzentration abhängig ist, sieht man klar aus der Berücksichtigung der angeführten Formel:

$$\frac{H-h}{HM}=C.$$

Wird nämlich die Konzentration der Lösung schwächer, so ist h grösser und da der Nenner sich nicht ändert, muss der Quotient abnehmen.

Was die Radien der Röhren anbetrifft, so ist Borelli's Gesetz auf die Lösungen anwendbar (was kaum zu bezweifeln war). Die Konstante C hängt von den Radien nicht ab. Sind nämlich die Radien der Röhren r und r', so haben wir für die Steighöhe des Wassers

$$H \text{ und } \frac{H.r}{r'}$$

und für die Steighöhe der Lösung

$$h \text{ und } \frac{h.r}{r'}.$$

Nehmen wir an, dass

$$\frac{H-h}{HM}=C, \text{ so ist auch } \frac{\frac{Hr}{r'}-\frac{hr}{r'}}{\frac{Hr}{r'}.M}=C;$$

denn diese zwei Brüche sind gleich.

Schliesslich muss ich erwähnen, dass Traube (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., 1884, S. 2313) die Steighöhen verschiedener Lösungen von Kohlenstoffverbindungen seinem Studium unterworfen hat. In dieser Abhandlung stellt Traube ein Gesetz auf, welches lautet:

„Sind h_α und $h_{\alpha'}$ die Steighöhen der Lösungen eines Körpers, dessen Molekulargewicht $=m$ ist, in verschiedenen Konzentrationen, h_β und $h_{\beta'}$ die Steighöhen der Lösungen eines ihm verwandten Körpers mit dem Molekulargewicht m' in denselben Konzentrationen, so gilt die Gleichung

$$\frac{h_\alpha-h_{\alpha'}}{h_\beta-h_{\beta'}}=\frac{m}{m'}.“$$

Diese Formel steht in sehr naher Beziehung zu der von mir aufgestellten. Nimmt man nämlich die Konzentrationen der Lösung, deren Steighöhe $=h_\alpha$ gleich Null ist, so wird auch die Konzentration der Lösung, deren Steighöhe h_β ist, gleich 0, und die Steighöhen h_α und h_β werden zu Steighöhen des Lösungsmittels; in diesem Falle bekommen wir

$$\frac{H-h_\alpha}{H-h_\beta}=\frac{m}{m'}, \quad \text{oder} \quad \frac{\frac{H-h_\alpha}{H}}{\frac{H-h_\beta}{H}}=\frac{m}{m'},$$

oder auch

$$\frac{H-h_\alpha}{Hm}=\frac{H-h_\beta}{Hm'}=C,$$

also

$$\frac{H-h_\alpha}{Hm}=C,$$

was völlig mit meiner Formel identisch ist. Freilich kann man statt h_α und h_β die Höhe des Lösungsmittels (H) nur in dem Falle nehmen, wo die Lösungen, deren Steighöhen $=h_\alpha$ und h_β, unendlich verdünnt sind; da aber selbst bei sehr schwacher Konzentration Traube's Formel ihre Geltung noch nicht verliert, glaube ich einigermassen das Recht zu haben, sie in meine Formel überzuführen.

Petersburg, im Februar 1890.

Über das „Gesetz der grössten Arbeit“ von Berthelot und über freiwillige endothermische Prozesse.

Von

R. Colley.[1])

(Mit einem Holzschnitt.)

I.

Die Unmöglichkeit, das sog. „Gesetz der grössten Arbeit“ von Berthelot als allgemeingültig anzunehmen, kann jetzt als thatsächlich festgestellt angesehen werden. Als anschaulicher Beleg dafür können die freiwillig vor sich gehenden endothermischen Prozesse dienen. Zwei chemisch verschiedene Körper können z. B. aufeinander mit Verrichtung von negativer Arbeit einwirken, während die Arbeit gleich Null wäre, wenn sie gar nicht aufeinander reagierten. Der Prozess vollzieht sich hier auf Kosten des im System ursprünglich vorhandenen Vorrats von Energie (Wärme).

Es ist aber leicht einzusehen, dass auch die soeben erwähnten Prozesse, vom richtigen Standpunkte aus betrachtet, den Grundgesetzen der Mechanik durchaus nicht widersprechen, so dass dem Gesetze von Berthelot keine zwingende Notwendigkeit zuzuschreiben ist.

Ist der Anfangszustand eines mechanischen Systems der Ruhezustand, so muss allerdings, wie uns die Mechanik lehrt, das Gesetz der grössten Arbeit gelten, wenn nur die im System wirkenden Kräfte ein Potential haben; und alle Naturkräfte haben ein solches, was bekanntlich durch die Allgemeingültigkeit des Gesetzes von der Erhaltung der Energie bewiesen wird. Das System wird hier, mit Leistung der grösstmöglichen Arbeit, unter Verwandlung derselben in kinetische Energie, in eine neue stabilere Gleichgewichtslage übergehen. Die so gewonnene kinetische Energie kann auf ein anderes System übertragen, z. B. als Wärme weggenommen werden, oder sie kann dazu verwendet werden, das System wieder aus der Gleichgewichtslage zu entfernen, wie

[1]) Aus dem Journal der russ. phys. chem. Gesell. **21**, 59. 1889. Auszug des Verfassers.

z. B. bei den Schwingungen eines Pendels und anderen periodischen Bewegungen eines Systems um eine Gleichgewichtslage.

Auf chemische Vorgänge übertragen heisst dies folgendes: könnten wir zwei Körper beim absoluten Nullpunkt der Temperatur, wo, wie wir uns denken müssen, ihre Molekeln und Atome im absoluten Ruhezustande sich befinden, aufeinander reagieren lassen, so würde das Gesetz der grössten Arbeit gelten. Die Arbeit der chemischen Kräfte würde sich hier in kinetische Energie der Molekular- und Atombewegung verwandeln, die wir als Wärme (Reaktionswärme) wahrnehmen würden.

Ganz anders gestaltet sich aber die Sache, wenn der ursprüngliche Zustand nicht ein Ruhezustand ist. Das System kann mit Verrichtung von negativer Arbeit in eine neue, möglicherweise weniger stabile, aber dennoch mögliche Gleichgewichtslage übergehen und in derselben verbleiben oder periodische Bewegungen von nicht zu grosser Amplitude um dieselbe ausführen. Die negative Arbeit wird hier auf Kosten des ursprünglichen Energievorrats des Systems verrichtet. Als Beispiel betrachten wir folgenden Fall. Ein Himmelskörper wird von einem Trabanten in einer sehr verlängerten Bahn umkreist. In der entferntesten Stelle der letzteren nähere sich der Trabant einem zweiten Himmelskörper, von kleinerer Masse als der erste, auf geringe Entfernung. Die Anziehung des zweiten Körpers kann unter Umständen die des ersten überwiegen; der Trabant wird dann den ersten Körper verlassen und entweder auf den zweiten niederfallen, oder ihn als Trabant umkreisen.[1]) In dem System wird offenbar negative Arbeit auf Kosten des ursprünglichen Energievorrats verrichtet werden. Es liegt auf der Hand, dass der soeben beschriebene Vorgang nur unter ausschliesslich günstigen Umständen zustande kommen kann; namentlich muss der Energievorrat des ursprünglichen Systems zweier Körper gross genug sein, d. h. der Trabant sich weit genug vom Centralkörper entfernen können. Viel leichter kann der Vorgang in umgekehrter Richtung vor sich gehen, so nämlich, dass der Trabant vom zweiten Körper zum ersten übergehe, dessen Anziehungskraft caeteris paribus die grössere ist.

Nach der Williamson-Clausiusschen Hypothese, die durch die hauptsächlichsten Ergebnisse der kinetischen Theorie der Gase und Flüssigkeiten in Anwendung auf mehratomige Molekeln bekräftigt wird,

[1]) Um Missverständnissen vorzubeugen, hebe ich hervor, dass in diesem Beispiele, welches das Verständnis einiger Analogien zwischen chemischen und mechanischen Prozessen illustrieren soll, ich einen mechanisch denkbaren, nicht aber einen in unserem stabilen Weltsystem gravitierender Körper thatsächlich möglichen Fall gewählt habe.

ist das chemische Gleichgewicht in der grössten Mehrzahl der Fälle ein dynamisches (bewegliches), oder, wenn man sich so ausdrücken darf, ein statistisches.[1]). Zwischen den zusammenstossenden Molekülen findet ein stetiger Austausch von Atomen statt, und ein Gleichgewichtszustand stellt sich ein, wenn in jedem Zeitmoment von jedem Körper eine gleiche Anzahl von Molekeln zerfällt und neu gebildet wird. Ist der Atomaustausch zwischen zwei zusammenstossenden Molekeln von positiver Arbeit begleitet, liefert er also einen positiven Beitrag zur gesamten Wärmetönung des Prozesses, so ist seine Möglichkeit selbstverständlich; doch die oben angeführten Betrachtungen und das dieselben illustrierende mechanische Beispiel zeigen uns, dass auch die Möglichkeit des entgegengesetzten Falles nicht ausgeschlossen ist, nur müssen dazu die nötigen günstigen Bedingungen vorhanden sein. Bei der sehr grossen Zahl von Molekeln, die wir uns in jeder endlichen Stoffmenge denken müssen, können Austausche nach beiden Richtungen vor sich gehen, die einen mit grösserer Leichtigkeit, die anderen schwieriger, und ein Gleichgewichtszustand stellt sich her, wenn die respektive Anzahl der Molekeln der einzelnen Stoffe in umgekehrtem Verhältnis zur Leichtigkeit ihres Zerfallens steht (Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren, oder eines Metalls zwischen zwei Halogenen).[2]) Ist der Stoff, dessen Moleküle unter den gegebenen Umständen mit negativer Arbeit sich bilden, vor der Reaktion nicht vorhanden, so entsteht eine gewisse Menge desselben auf Kosten des im System vorhandenen ursprünglichen Vorrats von kinetischer Energie. Der Prozess vollzieht sich also mit negativer Wärmetönung, ist endothermisch.

II.

Suchen wir jetzt, soweit es möglich ist, die Bedingungen etwas genauer festzustellen, bei welchen die Einwirkung einzelner Moleküle aufeinander von negativer Arbeit begleitet ist und endothermische Reaktionen zustande kommen.

---

[1]) In einigen Fällen, hauptsächlich im Gaszustande, scheint dies nicht der Fall zu sein, wie z. B. in einem Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Darin liegt aber durchaus kein Widerspruch, denn vom Standpunkte der Mechanik sind beide Fälle von Gleichgewicht gleich möglich. Man muss glauben, dass in letzterwähntem Falle die innere Energie der Molekeln nicht gross genug ist, um ein Zerfallen derselben zu bewirken, resp. in genügendem Masse zu begünstigen.

[2]) J. Thomsen folgend, sollen im Folgenden die Begriffe Avidität und Affinität streng unterschieden werden. Für letzten ist ausschliesslich die Grösse der Wärmetönung massgebend.

Ein ursprünglich vorhandener, verhältnismässig grosser Energievorrat begünstigt offenbar das Zerfallen eines Moleküls. Darüber belehrt uns die Analogie mit rein mechanischen Prozessen, wie in dem oben angeführten Beispiele; ausserdem wissen wir, dass durch starke Energiezufuhr (in der Form von Wärme) die Moleküle eines Körpers von selbst zerfallen können (Dissociation).

Sehr wesentlich ist hier der Umstand, dass die Energie unter den einzelnen Molekülen eines Körpers sehr ungleich verteilt ist. Dies gilt sowohl von der Energie der fortschreitenden Bewegung, als auch von der inneren Energie der Molekeln, die ich kurz Atomenergie[1]) nennen werde. In den Gasen und in den Flüssigkeiten folgt die Verteilung dem bekannten Maxwellschen Gesetz. Was die Atomenergie anbelangt, so ist es zwar nicht streng bewiesen, jedoch höchst wahrscheinlich, dass auch für sie dasselbe Verteilungsgesetz (möglicherweise als erste Annäherung) gilt.

Für die fortschreitende Bewegung der Molekeln kann das Maxwellsche Gesetz in folgender Form geschrieben werden.[2]) Es sei m die Masse eines Moleküls, ω die absolute Geschwindigkeit seiner Bewegung, abgesehen von deren Richtung, N die Gesamtzahl der Moleküle, so ist die Anzahl ν der Moleküle, deren Geschwindigkeit zwischen den Grenzen ω und $\omega + d\omega$ liegt,

$$\nu = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} (km)^{3/2} \omega^2 e^{-km\omega^2} d\omega \ldots . \qquad (1)$$

k ist eine Konstante, deren Wert durch die Gleichung $k = \frac{3}{4} \frac{1}{E}$ bestimmt wird, wo E die mittlere Energie der Bewegung ist.

Statt der Geschwindigkeit ω führen wir eine neue Variable, die Energie des Moleküls, $T = \frac{1}{2} m\omega^2$, ein; es sei noch $T_0 = \frac{1}{3} E = \frac{1}{4k}$, so haben wir

$$\nu = N \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{T_0^{3/2}} \sqrt{T} e^{-\frac{T}{2T_0}} dT. \qquad (2)$$

Es bezeichnet hier ν die Zahl der Moleküle, deren Energie zwischen T und $T + dT$ liegt.

Man kann sich leicht überzeugen, dass das Maximum dieser Funk-

[1]) Unter Atomenergie verstehe ich nicht die Energie eines einzelnen Atoms, sondern stets diejenige des ganzen das Molekül bildenden Atomkomplexes.

[2]) Siehe z. B. O. E. Meyer, kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877, S. 271. In Gleichung (1) sind dieselben Bezeichnungen wie in dem genannten Werke beibehalten.

tion bei $T = T_0$ liegt. Letztere Grösse ist also die wahrscheinlichste Energie.

Unserer Annahme gemäss gilt auch für die Atomenergie dasselbe Verteilungsgesetz; die entsprechenden Grössen der Energie des einzelnen Moleküls, der wahrscheinlichsten und der mittleren Atomenergie werden wir beziehungsweise mit τ, τ_0 und e bezeichnen, wo $\tau_0 = \frac{1}{3} e$ ist.

Die kinetische Gastheorie lehrt uns, dass für einen gegebenen Körper der Mittelwert e der Atomenergie bei gegebener Temperatur in bestimmtem Verhältnis zur mittleren Energie E der fortschreitenden Bewegung steht. Wir haben nämlich

$$\frac{e}{E} = \frac{\frac{5}{3} - k}{k - 1},$$

wo k das Verhältnis bei konstantem Druck und konstantem Volumen ist. Nach v. d. Waals[1]) gilt dieselbe Beziehung auch für Flüssigkeiten. In O. E. Meyers citiertem Werke ist eine Reihe von Werten von $\frac{e}{E}$ für verschiedene Körper angeführt, die noch leicht aus neueren Daten für die Grösse k vervollständigt (resp. auch korrigiert) werden kann. Mit der Temperatur ist k, demgemäss auch $\frac{e}{E}$, veränderlich.

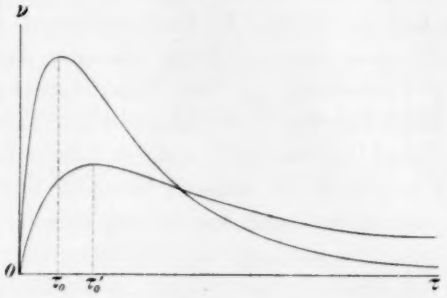
Eins der Hauptergebnisse der kinetischen Gastheorie besteht darin, dass bei gleicher Temperatur auch die Grösse E für die Gase gleich ist. Nach v. d. Waals gilt dies auch für Flüssigkeiten. Bei chemischen Reaktionen müssen wir stets Gleichheit der Temperatur der reagierenden Körper voraussetzen. Da nun aber das Verhältnis $\frac{e}{E}$ für verschiedene Körper im allgemeinen verschieden ist, so ist auch die mittlere Atomenergie e für zwei Körper bei gleicher Temperatur im allgemeinen nicht gleich; das nämliche gilt auch von der wahrscheinlichsten Energie τ_0, da sie $\frac{1}{3} e$ beträgt.

Aus dem Vorhergehenden kann eine wichtige Folgerung gezogen werden, auf die, soviel mir bekannt, bis jetzt noch niemand aufmerksam gemacht hat. Konstruieren wir die Maxwellschen Kurven für die Atomenergie zweier Körper bei gleicher Temperatur. Die Gesamtzahl N der Moleküle werden wir als gleich voraussetzen. Da diese Zahl N der zwischen der Kurve und der τ-Axe liegenden Fläche proportional ist, so sind die genannten Flächen für beide Kurven gleich.

---

[1]) van der Waals, die Kontinuität des gasförmigen und des flüssigen Zustandes. Leipzig 1880, S. 40.

Eine jede der beiden Kurven, wie aus der Gleichung ersichtlich ist, hängt nur von einem einzigen Parameter ab; diese Parameter sind aber, wie soeben auseinandergesetzt, für die beiden Kurven im allgemeinen verschieden. Für diejenige Kurve, deren Maximum weiter vom Anfangspunkt liegt, ist dies Maximum auch kleiner und die Kurve wird nach dem Schnittpunkte mit der anderen sich weniger schnell der Abscissenaxe nähern. Die in unserer Figur abgebildeten zwei Kurven sind derart, dass ihre Parameter τ_0 und τ_0' in dem Verhältnis $\tau_0' = 2\tau_0$ stehen.



Der Flächenüberschuss der zweiten Kurve über die erste rechts von ihrem Schnittpunkte (welcher der Grösse nach dem umgekehrten Überschuss links von demselben Punkte gleich ist), zeigt, dass für den dieser Kurve entsprechenden zweiten Körper die Anzahl der Moleküle mit grossem inneren Energievorrat die entsprechende Anzahl für den ersten Körper überwiegen wird, obgleich beide Körper gleiche Temperatur haben. Der zweite Körper wird also, unter sonst gleichen Umständen, leichter zerfallen müssen.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass die Stabilität einer chemischen Verbindung durch zwei wesentlich verschiedene, untereinander in keiner Beziehung stehende Faktoren bedingt wird. 1) Durch die Affinität, welche wir als Mass der chemischen Anziehungskraft zwischen den Atomen betrachten können, und deren Grösse durch die Arbeit der chemischen Kräfte bei der Bildung der Verbindung, d. h. die entsprechende Wärmetönung, gegeben wird. 2) Durch die Verteilung der gesamten Atomenergie zwischen den einzelnen Molekülen, die, wie wir soeben gesehen haben, für verschiedene Körper verschieden sein kann.

Betrachten wir die sogenannte relative Avidität zweier Körper, A und B, die, in äquivalenten Mengen vorhanden, um den Besitz eines dritten Körpers C konkurrieren, dessen Quantität zur Sättigung beider ungenügend ist. Die Verteilung von C zwischen A und B hängt offenbar davon ab, in welchem Grade die neugebildeten Verbindungen AC und BC stabil sind und der Einwirkung der noch freien B und A widerstehen können. Insofern steht die Avidität mit der Stabilität, im

soeben erörterten Sinne, in engem Zusammenhang, hängt also wie diese nur teilweise von der Affinität, andererseits aber von der Energieverteilung unter den Molekeln ab. Die Begriffe Avidität und Affinität sind daher wohl zu unterscheiden. Nehmen wir als Beispiel zwei Halogene und ein Metall. Es wird zuallererst, wie uns die Erfahrung lehrt, niemals das eine, „stärkere", Halogen das andere, „schwächere", aus seiner Verbindung mit dem Metall vollständig verdrängen, denn unter den Molekülen der Verbindung des „stärkeren" Halogens wird es immer eine Anzahl solcher geben, deren innere Energie so gross ist, dass sie der Einwirkung des anderen Halogens nicht widerstehen können, resp. hin und wieder auch von selbst zerfallen werden. Ja es kann vorkommen, dass das „stärkere" Halogen, dessen Verbindung mit dem Metall von der grösseren Wärmetönung begleitet ist, bei der Verteilung eine geringere Menge des Metalls festhält als das andere. Dies wird der Fall sein, wenn das Parameter der Maxwellschen Kurve für die Verbindungen dieses Halogens verhältnismässig gross ist, d. h. es unter den Molekülen eine grosse Anzahl solcher giebt, deren Energie den Mittelwert bedeutend übersteigt.

Das Fluor scheint in dieser Lage zu sein; die Wärmetönung bei der Bildung der Fluorverbindungen ist im allgemeinen grösser als diejenige der entsprechenden Verbindungen anderer Halogene, der Aviditätskoeffizient ist aber verhältnismässig klein. Einigen Chemikern schienen diese und ähnliche Thatsachen derart unerklärlich, dass sie deshalb die bisherige Deutung der thermochemischen Data als ganz unzulässig verwarfen.

Die vorhergehenden Betrachtungen beruhen auf der Annahme, dass das Maxwellsche Gesetz auch für die Verteilung der Atomenergie zwischen den Molekeln eines Körpers gilt. Die das Gesetz darstellende Kurve hat nur ein Parameter, das von der mittleren Energie, also von der Temperatur abhängt. Die Atomenergie ist aber nicht wie die der fortschreitenden Bewegung der Molekeln ausschliesslich kinetischer,[1]) sondern zum Teil auch potentieller Natur, denn innerhalb des Moleküls wirken Kräfte, welche die Atome zusammenhalten und das Zerfallen desselben verhindern. Ob und in welchem Grade die Maxwellsche Kurve dadurch modifiziert wird, und eventuell noch andere Parameter hinzugezogen werden müssen, welche von der Natur der im Molekül wirkenden Kräfte abhängen, ist, soviel mir bekannt, bis jetzt eine offene

[1]) In den vollkommenen Gasen sind die Molekeln keinen Kräften, in den Flüssigkeiten, nach van der Waals, solchen, die sich gegenseitig aufheben, unterworfen.

Frage. Jedenfalls können die Kurven durch Zuziehung neuer Parameter nur noch mannigfaltiger werden, so dass für allerlei mögliche Kombinationen noch mehr Spielraum bleibt und die oben angeführten Betrachtungen noch mehr berechtigt erscheinen.

Ein Vergleich der in dieser Abhandlung gezogenen theoretischen Schlüsse mit der Erfahrung ist zur Zeit leider noch nicht möglich. Die uns bekannten Werte von $\frac{e}{E}$ sind viel zu unsicher, denn die Funktion $\frac{e}{E} = \frac{\frac{5}{3} - k}{k - 1}$ ist, wie leicht einzusehen, derart, dass ein geringer Fehler im Werte von k einen sehr grossen Einfluss auf das Endresultat hat; für Flüssigkeiten muss k auf indirektem Wege, durch Berechnung der spezifischen Wärme bei konstantem Volum aus meistens unsicheren Daten, bestimmt werden. Ausserdem beziehen sich die uns bekannten Werte von k und $\frac{e}{E}$ zum grössten Teil auf indifferente Körper, während solche Körper von Interesse wären, die einer direkten gegenseitigen Verdrängung fähig sind.

Elektrische Leitungsfähigkeit einiger Lösungen bei Temperaturen zwischen 18° und 100°.

Von

E. Krannhals.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. Arthur v. Oettingen untersuchte ich im Laufe des Jahres 1889 im physikalischen Institut der Universität Dorpat den Einfluss der Temperatur auf die Leitungsfähigkeit einiger Lösungen in weiteren Temperaturgrenzen, als es bisher geschehen ist.

Die Messungen bezogen sich auf die Lösungen folgender Elektrolyte: KBr, KCl, $NaCl$, KNO_3, $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $KClO_3$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $BaCl_2$, $FeCy_6K_4$, HCl. Angestellt wurden sie nach der von F. Kohlrausch[1]) und W. Ostwald[2]) ausgebildeten Telephonmethode. Über die gebrauchten Apparate ist folgendes zu sagen:

Die Messbrücke war auf einem Tisch mit allen anderen Apparaten, ausgenommen die stromerregenden Elemente und das Induktorium, aufgestellt, und bespannt mit einem 1 m langen Platin-Iridiumdrahte. Kalibriert war der Draht nach der Methode von F. Heerwagen[3]). Als Vergleichswiderstand diente ein Siemens'scher Stöpselrheostat, dessen Korrektionen ebenfalls bestimmt waren. In dem Zweige mit dem zu messenden Widerstande befand sich während der Messungen das die Lösung enthaltende Widerstandsgefäss stets in einem Bade, dessen Temperatur durch einen Thermostaten, von der von Ostwald empfohlenen Konstruktion, konstant gehalten wurde, wenn nicht bei Zimmertemperatur gearbeitet wurde. Bei Temperaturen bis zu 80° bediente ich mich eines mit Wasser gefüllten Bades. Über die Oberfläche des Wassers war eine Schicht Paraffinöl ausgebreitet. Dieselbe genügte, um noch bei 80° die Verdampfung in gewünschtem Masse zu beschränken. Für die Messungen bei nahe 100° gebrauchte ich als Badflüssigkeit eine

[1]) Wied. Ann. **11**, 653. 1880.

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 561. 1888.

[3]) Zeitschr. für Instrumentenkunde **9**, 165. 1889.

ziemlich starke Lösung von Chlorcalcium. Die Heizung des Bades wurde durch Bunsenbrenner besorgt, deren Öffnungen mit Drahtkäppchen bedeckt waren, um das Zurückschlagen der durch die Reguliervorrichtung oft bis zur äussersten Kleinheit gebrachten Flamme zu verhindern. Durch ein Rührwerk mit vier Schaufeln wurde für eine möglichst gleichmässige Verteilung der Temperatur im ganzen Bade gesorgt. Die Ablesungen des in Zehntelgrade geteilten Geissler'schen Thermometers waren bis auf 1 bis 2 Zehntelgrade konstant. Das Thermometer war in derselben Höhe wie das Widerstandsgefäss und möglichst nahe demselben angebracht. Die Korrektionen der Thermometerablesungen waren durch Vergleichung mit einem korrigierten Thermometer erhalten worden. Die Ablesungen wurden stets wegen des vorstehenden Fadens korrigiert. Das Telephon, welches ich zur Verfügung hatte, war ein grosses von Siemens, doch empfindlich genug, um, wenn die anderen Verhältnisse gut lagen, eine sehr genaue Einstellung des Schleifkontaktes an der Messbrücke zu ermöglichen. Die dem Tonminimum entsprechende Stelle auf dem Brückendraht erhielt ich gewöhnlich in der Weise, dass ich zwei Punkte, an denen der Ton gleich stark zu sein schien, und die 1 bis 5 mm auseinanderlagen, feststellte, und die Mitte zwischen beiden als Minimumstelle betrachtete. War der Widerstand verhältnismässig gering, dann kam es vor, dass der Ton nicht genügend schwach und die Schwellen nicht genügend deutlich waren, doch half hier eine Verminderung der Stromstärke. Besassen die Widerstände eine gewisse mittlere Grösse, so liess sich immer ein passender Vergleichswiderstand herausfinden, der bewirkte, dass das Tonminimum ein ganz vorzüglich deutliches, die Einstellung bis auf 0·1 mm sicher war. Bei sehr grossen Widerständen, z. B. bei der Messung der Leitfähigkeit des Wassers, machte sich der Übelstand bemerkbar, dass auf einer verhältnismässig grossen Strecke der Messbrücke ein leiser, surrender Ton zu hören war und die Schwellen ziemlich weit auseinander lagen. Hierdurch wurde in vielen Fällen die Messung an verdünnten Lösungen unsicher. Hier half auch kein Verändern des Vergleichswiderstandes. Zum Teil mag dieser Übelstand an etwas mangelhafter Empfindlichkeit des Telephons gelegen haben.

Der sehr kleine Zuleitungswiderstand wurde, wo es nötig war, natürlich immer vom beobachteten Widerstande abgezogen. Als Erzeuger der Wechselströme diente ein kleiner Induktionsapparat, welcher durch ein, zuweilen zwei, Bunsenelemente in Bewegung gesetzt wurde.

Das Widerstandsgefäss, von der von F. Kohlrausch angegebenen Form, ein u-förmiges, an den Enden erweitertes Glasrohr, stand in

einem Drahtgestell, welches an einer passend ausgesägten hölzernen Tragplatte befestigt war. Diese Tragplatte trug kleine gläserne Quecksilbernäpfchen, in welche einerseits die Enden der isolierten Zuleitungsdrähte von der Brücke her, tauchten, andererseits die an den Klemmschrauben der Deckel des Gefässes befestigten kurzen, rechtwinklig gebogenen Drahtstückchen. Die Tragplatte lag im Flüssigkeitsniveau des Bades. Das Gefäss konnte sehr bequem herausgenommen und die Deckel konnten leicht aufgesetzt werden. Das Niveau der Lösung im Widerstandsgefässe lag immer unter dem Niveau der Flüssigkeit im Bade. Die Widerstandskapazität des Gefässes mass ich nach F. Kohlrauschs[1]) Angabe mittelst einer heiss gesättigten und heiss filtrierten, auf Zimmertemperatur abgekühlten Chlornatriumlösung. Die Resultate oft wiederholter Messungen stimmten sehr gut überein.

Ich ging bei den Untersuchungen von normalen oder nahe normalen Lösungen aus. Durch Auflösen gewogener Mengen getrockneten Salzes stellte ich mir Normallösungen her von KCl, $NaCl$, $NaNO_3$, KNO_3, Na_2SO_4, KBr, $Ba(NO_3)_2$, $KClO_3$. Die Lösungen von $BaCl_2$, $FeCy_6K_4$, $MgSO_4$, HCl wurden analysiert, und zwar die der Salze durch Abdampfen und Trocknen, die der Salzsäure mit $AgNO_3$. Als Normallösung wurde, wie üblich, eine Lösung betrachtet, welche ein Äquivalent des gelösten Stoffes im Liter enthielt, also bei Salzen zweiwertiger Säuren die Hälfte des chemischen Molekulargewichts. Für Ferrocyankalium ist ein Viertel des Molekulargewichts angenommen worden.

Ich untersuchte meine Lösungen in Verdünnungen, welche nach Potenzen von 2 fortschritten. Zur Herstellung der Verdünnungen gebrauchte ich einen Ballon und eine Pipette. Der Ballon hielt bis zur Marke 94·3 ccm. Eine Pipette, auf Füllung mit Nachspülen geaicht, hielt bis zur Marke die Hälfte dieses Volums. Zur Herstellung der nächstfolgenden aus einer vorhergehenden Verdünnung wurde die Lösung in die Pipette gesogen, dann in den Ballon auslaufen gelassen, Wasser in die Pipette nachgesogen, gespült, und der Ballon so bis zur Marke gefüllt.

Das Wasser, welches zur Herstellung der Lösungen benutzt wurde, hatte eine Leitfähigkeit von 10^{-10}. 8. Wasser von geringerer Leitfähigkeit gelang es mir mit dem mir zu Gebote stehenden Destillierapparat, in welchem ich das anderweitig bezogene Wasser unter Zusetzung von CaO und $HgCl_2$ nochmals destillierte, nicht zu erhalten. Infolge dieses Umstandes, und weil, wie erwähnt, die Leitfähigkeit des Wassers auch

[1]) Wied. Ann. **6**, 49. 1879.

nicht sehr genau mit meinem Apparate messbar war, konnte ich mit der Verdünnung der Lösungen nicht so weit gehen, wie ich es wohl wünschte.

Die Beobachtungen wurden in der Weise angestellt, dass, während die Lösung im Widerstandsgefässe die Temperatur des Bades annahm, die nächstfolgende Verdünnung bereitet wurde. Durch wiederholte Versuche habe ich mich überzeugt, dass auch bei der höchsten Temperatur, bei der ich beobachtete, die Verdampfung, welche ja trotz der gut schliessenden Deckel der Gefässe immer etwas stattfand, keine solchen Konzentrationsänderungen bewirkte, dass dadurch die Leitfähigkeit des zwischen den Elektroden befindlichen Teiles der Lösung während des zum Temperaturausgleich und zur Beobachtung nötigen Zeit merklich geändert wurde. Die dem Tonminimum im Telephon entsprechende Stellung des Schleifkontaktes an der Messbrücke blieb, nachdem die Lösung die Temperatur des Bades angenommen hatte, noch lange konstant. Schlimmer ist bei hoher Temperatur der Einfluss der Glasauflösung, die sich namentlich bei Bestimmung der Leitfähigkeit des Wassers in höchst unangenehmer Weise fühlbar macht, und durch längeres Behandeln des Gefässes mit heissem Wasser wohl herabgesetzt, aber nicht entfernt werden kann. Deswegen war es bei ca. 99° nicht gut möglich, die Leitfähigkeit stärker verdünnter Lösungen, als solcher von der Verdünnung $v = 64$, genau zu messen. Im allgemeinen wichen die Resultate wiederholter Beobachtungen, mit frischen Füllungen, selten um mehr als 1 % voneinander ab.

Aus den direkt beobachteten, in Siemens-Einheiten ausgedrückten Leitvermögen der Lösungen berechnete ich durch Multiplikation mit v, dem Volum in Litern, welches ein Gramm-Molekulargewicht gelöst enthält, die molekulare Leitfähigkeit μ der Lösungen. Die graphische Darstellung, nach F. Kohlrausch[1]) mit μ als Ordinaten und $\sqrt[3]{\frac{1}{v}}$ als Abscisse, ergab bei einigen Salzen, namentlich bei den stärksten Verdünnungen, dass die Beobachtung der Leitfähigkeit nicht fehlerfrei sei, da die Werte stark ausserhalb des Kurvenzuges lagen. Ich habe in solchen Fällen die Kurven mit Hülfe der übrigen, gut liegenden Werte ausgezogen, und für die Verdünnungen, bei welchen die direkt beobachteten Werte nicht gut stimmten, dieselben den Kurven entnommen. Diese Werte sind eingeklammert in der folgenden Tabelle, in welcher sich die Zahlenwerte von μ, für die betreffenden Temperaturen und Ver-

[1]) Wied. Ann. **26**, 197. 1885.

dünnungen v finden. Ferner finden sich in der Tabelle noch die durch Ausziehen der Kurven erhaltenen Werte für $v = 1000$.

KCl					$NaCl$				
v	18·0°	50·3°	82·0°	99·4°	v	18·0°	50·3°	82·0°	99·4°
1	916	1505	2101	2400	1	694	1210	1745	2044
2	949	1602	2250	2606	2	752	1322	1908	2252
4	988	1682	2384	2784	4	795	1411	2078	2446
8	1029	1762	2514	2939	8	832	1490	2216	2579
16	1061	1855	2616	3099	16	858	1551	2310	2681
32	1091	1901	2709	(3195)	32	895	(1630)	(2400)	(2790)
64	1112	1956	2825	(3258)	64	920	1678	(2480)	(2880)
128	(1138)	2024	(2880)		128	(950)	(1725)	2550	
256	1116	2060	(2935)		256	(911)	(1763)	2624	
1000	1190	2100	3000	3480	1000	1000	1820	2700	3160

$\frac{1}{2}Ba(NO_3)_2$					$KClO_3$				
v	18·0°	50·3°	82·0°	99·4°	v	18·0°	50·8°	82·0°	99·4°
4	626	1130		1900	4	857	1464	2070	2395
8	704	1271		2155	8	910	1559	2214	2614
16	775	1396		2358	16	954	1643	2348	2747
32	842	1562		2575	32	989	1702	2446	2867
64	905	1628		2707	64	1022	1755	2562	3037
128	955	(1700)			128	1050	1802	2647	
256	998	1807			256	1070	(1845)	2719	
1000	1050	1920		3240	1000	1100	1900	2820	3380

KNO_3					$NaNO_3$				
v	18·0°	50·3°	82·0°	99·4°	v	18·0°	50·8°	82·0°	99·4°
1	751	1263	1753	2058	1	611	1056	1524	1737
2	831	1413	1971	2322	2	698	1199	1724	1995
4	900	1534	2175	2492	4	744	1302	1890	2224
8	956	1640	2378	2683	8	792	1386	2038	2386
16	1003	1726	2450	2851	16	837	1456	2179	2525
32	1043	1805	2554	(3000)	32	867	1531	2255	2636
64	1071	1886	2631	(3100)	64	890	1581	2337	
128	1093	1947	2728		128	912	1618	2430	
256	(1120)	1990	2813		256	933	1661	2501	
1000	1140	2040	2900	3400	1000	950	1700	2600	3090

$\frac{1}{2}Na_2SO_4$					$\frac{1}{2}MgSO_4$				
v	18·0°	50·3°	82·0°	99·4°	v	18·0°	50·8°	82·0°	99·4°
1	474	857	1260	1432	1	270	467	602	682
2	553	1008	1480	1707	2	331	570	725	832
4	623	1136	1627	1947	4	384	660	840	967
8	686	1218	1866	2166	8	440	762	988	1118
16	750	1407	2061	2390	16	506	875	1130	1301
32	803	1512	2225	2587	32	580	1014	1350	1502

v	18·0°	50,3°	82·0°	99·4°
64	865	1624	2383	2748
128	905	1708	2534	
256	927	1783	2693	
1000	960	1900	2900	3455

v	18·0°	50·3°	82·0°	99·4°
64	650	1162	1530	1782
128	740	1347	1763	
256	830	1520	2050	
1000	940	1800	2500	2900

$^1/_2 BaCl_2$

v	18·0°	50·3°	82·0°	99·4°
1	655	1110	1540	
2	720	1230	1730	1940
4	770	1340	1880	2240
8	818	1440	2000	2450
16	850	1520	2130	2670
32	915	1615	2250	2810
64	960	1700		2910
128	1010	1780		
256	1061	1850		
1000	1120	1980		

$^1/_4 FeCy_6K_4$

v	18·0°	50·8°	82·0°	99·4°
1	615	1036	1412	1646
2	655	1108	1476	1751
4	705	1118	1609	1906
8	760	1295	1788	2090
16	840	1424	1935	2300
32	940	1568	2144	2574
64	1055	1785	2488	2830
128	1150	1933	2697	
256	1260	2122	2940	
1000	1400	2340	3200	3680

KBr

v	18·0°	50·3°	82·0°	99·4°
1	961	1556	2080	2467
2	982	1639	2218	2631
4	1025	1719	2343	2830
8	1057	1804	2469	2989
16	1100	1859	2580	3094
32	1130	1918	2659	3193
64	1158	1976	2752	3302
128	1170	2045	2798	
256	1188	2092	2890	
1000	1210	2150	3000	3520

HCl

v	18·0°	50·0°	80·0°	100°
1	2800	4040	5190	5900
2	3010	4440	5630	6300
4	3135	4615	5860	6560
8	3225	4740	6010	6720
16	3285	4850	6160	6870
32	3345	4940	6280	7020
64	3385	5010	6360	7130
128	3410	5065		
256	3430	5100		
1000	3460	5150	6500	7300

Salzsäure wurde viel später beobachtet, als die anderen Lösungen. Die Werte für diesen Elektrolyt beziehen sich auf etwas andere Temperaturen und sind aus in der Nähe derselben angestellten Beobachtungen durch Interpolation abgeleitet. Für die anderen Stoffe habe ich, um Weitläufigkeiten zu sparen, es vorgezogen, die Temperaturen der direkten Beobachtungen beizubehalten, und die Werte nicht auf abgerundete Temperaturen umzurechnen. Bei $Ba(NO_3)_2$ war, wie sich nach Beendigung der Messungen aus den graphischen Darstellungen ergab, ein Fehler vorgekommen, der die bei 82° erhaltenen Resultate wertlos machte.

Vergleicht man meine Zahlen für 18° mit den von F. Kohlrausch[1]) gefundenen, so zeigt sich im allgemeinen eine recht gute Übereinstim-

[1]) Wied. Ann. **26**, 195. 1885.

mung. Einige Salze zeigen allerdings etwas stärkere Differenzen, von einigen Prozenten. Meine Werte sind im allgemeinen etwas kleiner, als die von Kohlrausch gefundenen. Dass bei meinen Verdünnungen Fehler vorgekommen sind, glaube ich nicht, denn dann müssten die Differenzen mit wachsender Verdünnung immer mehr zunehmen, was nicht der Fall ist. Eher könnte mein weniger reines Wasser daran schuld sein.

Rechne ich ferner die Bestimmungen von Arrhenius[1]) bei 52° mit den von ihm gegebenen Temperaturkoeffizienten auf meine Beobachtungstemperatur um, so übersteigen die so gefundenen die von mir direkt beobachteten Werte meist um einige Prozent. Die Werte stimmen in einzelnen Fällen besser in höheren Verdünnungen, wo man glauben sollte, dass sich die Differenzen wegen der Unsicherheit der Messungen vergrössern würden. Die Lösungen von $\frac{1}{2}\,BaCl_2$ weisen sehr hohe Differenzen auf, bis $5^1/_2$ Prozent, so dass man annehmen könnte, dass hier ein grober Fehler vorgekommen sei, obgleich meine ursprüngliche Lösung, nach dem Werte ihrer Leitfähigkeit zu urteilen, richtig war. Die Fehlerquellen bei höheren Temperaturen, wie sie durch Glasauflösung, Temperaturbestimmung, Absorption an den Elektroden entstehen, beeinflussen, wie auch Arrhenius[2]) bemerkt, den Wert des Leitvermögens unter Umständen um einige Prozent, so dass man über Abweichungen von 2 Prozent, und so viel betragen die Abweichungen meiner von den Arrheniusschen Werten meist, nicht allzu sehr erschrecken darf.

Je höher die Temperatur ist, um so rascher wächst die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung. Bei den meisten der untersuchten Lösungen nimmt das molekulare Leitvermögen fast geradlinig mit zunehmendem Gehalte ab. Eine Ausnahme machen besonders $MgSO_4$ und $FeCy_6K_4$. Während bei den ersten Verdünnungen das Leitvermögen dieser Salze in demselben Masse ansteigt wie bei den anderen, zeigen bei höherer Verdünnung die Kurven einen weit steileren Anstieg. Ähnlich verhält es sich auch mit Na_2SO_4, nur nicht in so hohem Masse, ferner mit $BaCl_2$. Das Bild ist dasselbe bei allen Temperaturen.

Der Verlauf des Leitvermögens mit der Temperatur ist ein sehr regelmässiger bis nahe an den Siedepunkt der Lösungen hinauf, bedeutende Verzögerungen oder Beschleunigungen kommen nicht vor. Die Regel, dass die Temperatur die verdünntesten Lösungen am stärksten beeinflusst, bestätigt sich auch hier, und zwar ändert sich in hoher

[1]) Diese Zeitschr. 4, 99. 1889.
[2]) Diese Zeitschr. 4, 97. 1889.

Verdünnung der Temperaturkoeffizient nur wenig. Ich habe aus meinen Beobachtungen an Lösungen von der Verdünnung $v = 1, 4, 16, 64$, die mittlere Änderung des molekularen Leitvermögens pro Grad, zwischen 18° und 100° berechnet, also den mittleren Temperaturkoeffizienten, nach der Formel: $\Delta = \frac{\mu_{99{\cdot}4} - \mu_{18}}{\mu_{18}\, 81{\cdot}4}$. Bei einigen Lösungen scheint derselbe in höheren Verdünnungen etwas kleiner zu werden, doch ist die Änderung nur gering und kann in Versuchsfehlern ihren Grund haben. In folgender Tabelle stehen die mit 10^4 multiplizierten mittleren Temperaturkoeffizienten für die Verdünnungen v.

v	KCl,	$NaCl$,	KNO_3	$NaNO_3$,	$\frac{1}{2}Ba(NO_3)_2$,	$KClO_3$,	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$,	KBr,	$\frac{1}{2}MgSO_4$,	$\frac{1}{2}BaCl_2$,	$\frac{1}{4}FeCy_6K_4$,	HCl.
1	199	245	214	227			246	197	187		206	135
4	223	255	217	244	250	221	261	217	187	234	209	133
16	236	261	226	248	251	231	269	223	193	263	214	133
64	240	262	244		245	242	267	233	204	249	207	135

Die Grenzwerte von μ für die Verdünnung ∞ habe ich für 18° durch Ausziehen meiner Kurven bis zur Abscisse 0 erhalten. Dies Extrapolationsverfahren ist nur dann sicher, wenn sich das molekulare Leitvermögen mit zunehmender Verdünnung nur wenig ändert. Bei steil ansteigenden Kurven, wie sie $MgSO_4$ und $BaCl_2$ haben, macht sich das Fehlen der Beobachtungen in hoher Verdünnung in höchstem Masse geltend, so dass die Zahlen für diese Salze zu unsicher sind. Bei höheren Temperaturen, wo die Kurven noch steiler sind, wird aus diesem Grunde eine Extrapolation der Grenzwerte noch schwieriger. Die Grenzwerte für die anderen Temperaturen habe ich daher, nach Arrhenius[1]), mit den für die Verdünnung $v = 1000$ geltenden Temperaturkoeffizienten aus denen bei 18° berechnet.

Tabelle der Grenzwerte μ_∞.

	KCl	$NaCl$	KNO_3	$NaNO_3$	$Ba(NO_3)_2$	$KClO_3$	Na_2SO_4	KBr	$FeCy_6K_4$	HCl
18°	1230	1040	1200	1000	1150	1150	1000	1250	1650	3480
50·3°	2170	1890	2150	1790	2100	1990	1980	2220	2760	5180 (50°)
82·0°	3100	2810	3050	2740		2950	3020	3100	3770	6540 (80°)
99·4°	3600	3290	3580	3250		3530	3590	3640	4340	7550 (100°)

Berechnet man den Quotienten $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ für dieselbe Verdünnung bei verschiedenen Temperaturen, so ergiebt sich, dass derselbe bei zunehmender Temperatur, wenn auch nicht in sehr hohem Masse, kleiner wird. Dies kann man von vornherein nicht erwarten, man muss jedoch

[1]) Diese Zeitschr. 4, 98. 1889.

im Auge behalten, dass Fehler in der Bestimmung von μ_∞ hier von Einfluss sein können. Dass die μ_∞ vielleicht zu gross sind, könnte daher rühren, dass bei hoher Temperatur die Leitungsvermögen wegen Glasauflösung zu gross ausgefallen sind. Aus meinen Beobachtungen würde auch folgen, dass die Ostwaldsche Konstante k kleiner ist bei hoher Temperatur als bei niederer. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen der Arrheniusschen Beobachtungen. Der Wert $log\,\varkappa_{52} - log\,\varkappa_{18}$ ist bei den meisten von Arrhenius untersuchten Stoffen negativ, also $\varkappa_{18}$ grösser als $\varkappa_{52}$.[1]) Jedenfalls scheint mir aus meinen Versuchen hervorzugehen, dass der Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad bei den Elektrolyten, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur in ziemlich konzentrierter Lösung stark dissociiert sind, nur ein geringer ist, und die grosse Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur durch Verminderung der inneren Reibung zu erklären ist.

Eine Berechnung der elektrolytischen Dissociationswärme nach der von Arrhenius[2]) gegebenen Formel aus meinen Werten ergiebt gewaltige Unterschiede gegenüber denen von Arrhenius. Meine Werte der Differenzen der $log\,\varkappa$ sind viel grösser, was zur Folge hat, dass das erste, meistens negative Glied im Ausdrucke für Werte das zweite, positive überwiegt, somit da negative Wärmemengen herauskommen, wo Arrhenius positive hat. Andererseits sind meine Werte für μ_v und μ_∞ doch nur um einige Prozent von denen von Arrhenius verschieden. Solange also die Grenzwerte nicht mit grösserer Sicherheit bestimmbar sind, fragt es sich doch noch, ob eine Ableitung der Dissociationswärmemengen aus diesen Werten statthaft ist.

Zum Schlusse spreche ich den Herren Prof. Dr. A. v. Oettingen, Cand. Heerwagen und Mag. Tammann meinen Dank aus für die Anregung zu vorstehenden Versuchen und die freundliche Unterstützung bei der Ausführung derselben.

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 105. 1889.
[2]) Diese Zeitschr. **4**, 104. 1889.

Riga, den 19. Februar 1890.

Neutralisationsphänomene des Aluminium- und Berylliumfluorids.

Von

Emil Petersen.

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich die Resultate einiger Untersuchungen über die Neutralisationswärme verschiedener Fluoride mitgeteilt. Als Supplement zu diesen berichte ich hier über die Bestimmung des Verhaltens bei der Bildung von Aluminium- und Berylliumfluorid. Wegen der Methode und Apparate, sowie wegen der Bedeutung der Zeichen verweise ich auf die genannte Abhandlung.

Aluminiumfluorid.

Um diese Verbindung in neutraler Lösung zu erhalten, habe ich mich der von Deville[2]) angegebenen Methode bedient. In konzentrierter Fluorwasserstoffsäure wurde nach und nach bis zur Sättigung reines Thonerdehydrat gelöst. Ein grösserer Überschuss muss vermieden werden, da sich sonst Aluminiumfluorid wieder ausscheidet. Die Lösung wird auf dem Wasserbade vollständig abgedampft und der Rest wieder in Wasser gelöst.

Die Bestimmung der Neutralisationswärme des Aluminiumfluorids kann nicht durch Zersetzung mit Natronhydrat geschehen. Setzt man zu einer verdünnten Lösung ($Al^2F^6 + 2400\,H^2O$) die äquivalente Menge einer verdünnten Lösung von Natronhydrat, so wird keine neutrale, sondern eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit erhalten. Neutralisiert man sie wieder mit Normalsäure, so wird genau so viel Säure verbraucht, als der Hälfte der zugesetzten Natronmenge entspricht, und es scheidet sich dabei reichlich Thonerdehydrat aus. Auch wenn man Aluminiumfluorid direkt mit Natronhydratlösung neutralisiert, tritt die alkalische Reaktion nach dem Verbrauch von $3\,NaOH$ auf $1\,Al_2F_6$ ein. Dieses Verhalten, das ich durch mehrere Versuche bestätigt habe,

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 384.

[2]) Ann. chim. phys. (3) **61**, 330.

kann wohl nicht anders erklärt werden, als durch die Annahme, dass die Reaktion folgendermassen verläuft:

$$2\,Al_2F_6 + 12\,NaOH = Al_2F_6,\ 6\,NaF + Al_2O_3,\ 3\,Na_2O + 6\,H_2O.$$

Der Niederschlag soll demnach Natrium-Aluminiumfluorid (Kryolith) enthalten, was sich auch durch die Untersuchung bestätigt.

Auch die Doppelzersetzung einer Lösung von Fluorsilber mit einer Lösung von Aluminiumchlorid kann nicht benutzt werden, denn der Niederschlag enthält auch hier Aluminiumfluorid, was sich auch durch eine Erhöhung der Wärmetönung (nach der unten mitgeteilten, genauen Methode berechnet) zu erkennen giebt.

Ich habe daher die Neutralisationswärme vermittelst partieller Zersetzung bestimmt, indem ich eine Lösung von Aluminiumchlorid mit Fluorwasserstoffsäure und umgekehrt eine Lösung des Fluorids mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und die Wärmetönungen durch die folgenden Versuche gemessen habe:

$(Al^2Cl^6\,aq.^{900},\ H^6F^6\,aq.^{900})$

$a = b = 450;\ s = {}^1/_{36};\ p = 9{\cdot}7;\ q = -3{\cdot}2.$

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	R
1	18·4	18·238	17·851	18·406	327·5^c	11815^c
		18·285	17·945	18·480	330·5^c	
		18·385	18·004	18·555	326·6^c	

$(Al^2F^6\,aq.^{900},\ H^6Cl^6\,aq.^{900})$

$a = b = 450;\ s = {}^1/_{36};\ p = 9{\cdot}7;\ q = -3{\cdot}2.$

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	R
2	18·4	17·832	17·832	17·760	−68·7^c	−2504^c
		18·137	17·650	17·817	−70·4^c	

Die Differenz zwischen diesen beiden Werten beträgt 14319^c und ist gleich der Differenz zwischen den Neutralisationswärmen von Fluor- und Chlorwasserstoffsäure. Sie ist nahe dieselbe Zahl, welche ich früher[1]) für Eisenoxydhydrat, wo sie 14040^c beträgt, gefunden habe. Dagegen weichen die Differenzen der Neutralisationswärmen mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure bei beiden Hydraten beträchtlich von einander ab. Sie sind nach Thomsen[2])

für Thonerdehydrat 7035^c
für Eisenoxydhydrat 372^c.

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 403.
[2]) Thermochem. Unters. **1**, 371.

Mit Hülfe der Neutralisationswärme der Chlorwasserstoffsäure oder 3×18642^c [1]) berechnet man:

$$(Al^2O^6H^6, 6\,HF\,\text{aq}) = 3 \times 23415^c.$$

Da die beiden in den obenstehenden Versuchen gefundenen Zahlen auch im einzelnen nicht sehr erheblich von den für Eisenoxydhydrat (l. c.) gefundenen abweichen, liegt es nahe zu vermuten, dass auch das Verhältnis, in welchem Thonerdehydrat sich zwischen den beiden Säuren in verdünnter, wässeriger Lösung teilt, nahe dasselbe ist, welches ich für Eisenoxydhydrat gefunden habe. Um dies zu entscheiden, also die Avidität der Fluorwasserstoffsäure dem Thonerdehydrat gegenüber zu messen, setze ich:

$$x\,(Al^2F^6\,\text{aq}^{900}) = a; \qquad (1-x)\,(Al^2Cl^6\,\text{aq}^{900}) = c;$$
$$(1-x)\,(H^6F^6\,\text{aq}^{900}) = b; \qquad x\,(H^6Cl^6\,\text{aq}^{900}) = d;$$

wo $\frac{x}{1-x}$ die Avidität der Fluorwasserstoffsäure, auf Chlorwasserstoffsäure als Einheit bezogen, ist. Nun soll sein:

$$(a,b) + (c,d) + (ab,cd) = (a,d) + (b,c) + (ad,bc).$$

Die Werte für die in der Gleichung links ausgedrückten Reaktionen habe ich für die Fälle, dass $x = \frac{3}{4}$ und $x = \frac{1}{5}$, durch die folgenden Versuche bestimmt:

1. $x = {}^3/_4$. $[H^6F^6\,\text{aq.}^{900}, 3(Al^2F^6\,\text{aq.}^{900})]$

$a = 225$; $b = 675$; $s = {}^1/_{72}$; $p = 9{\cdot}7$; $q = -3{\cdot}2$.

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	R
3	18·2	17·600	18·005	17·998	79·9^c	5555^c
		17·660	17·850	17·890	74·4^c	

$[Al^2Cl^6\,\text{aq.}^{900}, 3(H^6Cl^6\,\text{aq.}^{900})]$

$a = 225$; $b = 675$; $s = {}^1/_{72}$; $p = 9{\cdot}7$; $q = -3{\cdot}2$.

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	R
4	18·2	18·205	17·890	17·955	−16·2^c	−1033^c
		18·200	16·977	17·271	−12·5^c	

2. $x = {}^4/_5$. $[H^6F^6\,\text{aq.}^{900}, 4(Al^2F^6\,\text{aq.}^{900})]$

$a = 180$; $b = 720$; $s = {}^1/_{90}$; $p = 9{\cdot}7$; $q = -3{\cdot}2$.

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	R
5	18·5	17·614	17·610	17·700	76·0^c	6683^c
		17·872	17·808	17·906	72·5^c	

[1]) Thermochem. Unters. **1**, 371.

$[Al^2Cl^6 aq.^{900}, 4(H^6Cl^6 aq.^{900})]$

$a = 180$; $b = 720$; $s = {}^1/_{90}$; $p = 9{\cdot}7$; $q = -3{\cdot}2$.

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	R
6	18·3	18·065	17·973	17·983	$-12{\cdot}6^c$	-1440^c
		18·112	18·002	18·008	$-19{\cdot}4^c$	

Mit Weglassung der letzten Glieder auf beiden Seiten der Gleichung, in welcher für den Wert von x, welcher den wirklichen Verhältnissen entspricht, keine chemische Reaktion und somit keine Wärmetönung stattfinden kann, berechnet man dann

für $x = {}^3/_4$ $(a, b) + (c, d) = 1389^c - 259^c = 1130^c$
$(a, d) + (b, c) = -1878^c + 2958^c = 1080^c$ } Differenz 50^c,

für $x = {}^4/_5$ $(a, b) + (c, d) = 1337^c - 287^c = 1050^c$
$(a, d) + (b, c) = -2013^c + 2363^c = 350^c$ } Differenz 700^c.

Der Unterschied zwischen den beiden Summen ist somit für $x = \frac{3}{4}$ nur 50^c oder weniger als 1 Promille der Neutralisationswärme, während er für $x = \frac{4}{5}$ bedeutend grösser ist. Um eine weitere Bestätigung dieses Verhältnisses zu erhalten, habe ich die Wärmetönung für die im letzten Gliede links in der Gleichung ausgedrückte Reaktion (ab, cd) gemessen:

$x = {}^3/_4$. $[(Al^2Cl^6 + 3H^6Cl^6) aq.^{3000}, (3Al^2F^6 + H^6F^6) aq.^{3000}]$

$a = b = 450$; $p = 9{\cdot}7$; $q = 0$.

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	Mittel
7	18·2	18·425	18·500	18·460	$-2{\cdot}7^c$	$-4{\cdot}8^c$
		18·155	18·146	18·146	$-3{\cdot}8^c$	
		17·970	18·225	18·090	$-8{\cdot}0^c$	

$x = {}^4/_5$. $[(4Al^2F^6 + H^6F^6) aq.^{4500}, (Al^2Cl^6 + 4H^6Cl^6) aq.^{4500}]$

$a = b = 450$; $p = 9{\cdot}7$; $q = 0$.

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	Mittel
8	17·7	18·123	17·733	17·895	$-28{\cdot}1^c$	$-25{\cdot}7^c$
		17·690	17·365	17·500	$-23{\cdot}4^c$	

Die Wärmetönung ist also am kleinsten für $x = \frac{3}{4}$ und liegt in diesem Falle innerhalb der Grenze der Versuchsfehler. Es ist daher ausser Zweifel, dass $x = \frac{3}{4}$ den wirklichen Verhältnissen entspricht, oder dass die Avidität der Fluorwasserstoffsäure dem Thonerdehydrat gegenüber dreimal so gross als die der Chlorwasser-

stoffsäure ist, oder ganz dieselbe Grösse hat wie gegenüber dem Eisenoxydhydrat.

Die Versuche Nr. 3 und 5 zeigen, dass die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf normales Aluminiumfluorid von einer verhältnismässig nicht geringen Wärmeentwickelung begleitet ist. Für 6 Mol. der Säure fand ich folgende:

$(Al^2F^6aq., H^6F^6aq.)$

$a = b = 450$; $s = {}^1/_{90}$; $p = 9{\cdot}7$; $q = 0$.

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	R
9	18·0	17·732 17·960	17·085 17·286	17·437 17·655	29·1^c 32·4^c	2768^c

Man hat also:

m	$(Al^2F^6aq., mHFaq.)$
1·5	1670^c
2	1850^c
6	2770^c

Die Wärmeentwickelung ist also am grössten für die ersten Moleküle und entspricht der grösseren Beständigkeit der von Deville[1]) dargestellten sauren Fluoride.

Die Hauptresultate der Untersuchungen über Aluminiumfluorid sind die folgenden:

1) Die Neutralisationswärme von Thonerdehydrat mit Fluorwasserstoffsäure beträgt 3×23415^c; die Differenz zwischen dieser und der mit Chlorwasserstoffsäure ist 3×4773^c oder nahe dieselbe wie für Eisenoxydhydrat.

2) Die Avidität der Fluorwasserstoffsäure ist dem Thonerdehydrat ebenso wie dem Eisenoxydhydrat gegenüber dreimal so gross, als die der Chlorwasserstoffsäure.

Damit ist also eine thermische Analogie zwischen diesen beiden chemisch so nahe verwandten Hydraten konstatiert.

Berylliumfluorid.

Auch für Berylliumfluorid kann die Fällung mit Natronhydrat nicht zur Bestimmung der Neutralisationswärme dienen, und die Ursache ist eine ähnliche wie für Aluminiumfluorid, indem sich schwerlösliche Doppelsalze ausscheiden. Doch tritt die Neutralisation hier erst ein, wenn

[1]) Ann. chim. phys. (3) **61**, 319.

etwa drei Viertel der äquivalenten Menge des Natronhydrats zugesetzt ist.

Den gesuchten Wert habe ich auf zwei verschiedene Weisen bestimmt:

1) Doppelzersetzung zwischen Lösungen von neutralem Berylliumchlorid mit Fluorsilber.

Die Wärmetönung wurde durch die folgenden Versuche gemessen:

($BeCl^2$aq., $2AgF$aq.)

$a = b = 450$; $s = {}^1/_{24}$; $p = 9{\cdot}7$; $q = 0$.

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	R
10	18·1	17·355	17·396	18·866	1355·7^c	32611^c
		17·520	17·500	19·011	1365·6^c	
		17·890	17·752	19·310	1355·2^c	

Mit Hülfe der Wärmetönung für die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Silberfluorid[1]) berechnet man die Differenz zwischen der Neutralisationswärme mit Fluor- und Chlorwasserstoffsäure zu $32611^c - 26618^c = 5993^c$. Dieselbe ist demnach grösser als für die Basen der Magnesiareihe (5200^c) und für die Sesquioxyde.

2) Bestimmung der Neutralisationswärme vermittelst partieller Zersetzung.

Eine Lösung von Berylliumchlorid wurde mit einer äquivalenten Menge von Fluorwasserstoffsäure versetzt und umgekehrt, und die Wärmetönungen gemessen:

(H^2F^2aq.^{600}, $BeCl^2$aq.^{600})

$a = b = 450$; $s = {}^1/_{24}$; $p = 9{\cdot}7$; $q = 0$.

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	R
11	17·9	17·635	17·405	17·745	205·8^c	4870^c
		17·720	17·605	17·881	199·3^c	
		17·798	17·743	17·994	203·6^c	

(H^2Cl^2aq.^{600}, BeF^2aq.^{600})

$a = b = 450$; $s = {}^1/_{24}$; $p = 9{\cdot}7$; $q = 0$.

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	R
12	18·0	18·185	17·834	17·952	−50·6^c	−1217^c
		17·865	17·544	17·647	−50·8^c	

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 390.

Die Differenz zwischen diesen beiden Werten oder 6087^c ist gleich dem Unterschied zwischen den Neutralisationswärmen mit Fluor- und Chlorwasserstoffsäure. Sie weicht nur 94^c von dem oben gefundenen Werte ab; das Mittel beträgt 6039^c, und demnach bleibt der gesuchte Wert:

$$(BeO^2H^2, 2HF\,\text{aq}) = 19683^c.$$

Ich gebe schliesslich eine tabellarische Zusammenstellung der Neutralisationswärmen der Fluorverbindungen, die bis jetzt gemessen worden sind, der Übersichtlichkeit wegen in Hektogrammcalorien ausgedrückt. In der dritten Kolonne findet man den Namen des Experimentators (G.: Guntz, Th.: Thomsen, P.: Petersen). Die mit * bezeichneten Werte sind für die vollständig niedergeschlagenen Fluoride gültig.

Q	$(Q, 2HF\,\text{aq.})$	Experimentator
$2KOH\,\text{aq.}$	323 K	G
$2NaOH\,\text{aq.}$	325 „	Th
$2AmOH\,\text{aq.}$	304 „	G
$2LiOH\,\text{aq.}$	328 „	P
$2TlOH\,\text{aq.}$	329 „	„
$BaO^2H^2\,\text{aq.}$	323 „	„
$SrO^2H^2\,\text{aq.}$	358* „	G
„	355* „	P
$CaO^2H^2\,\text{aq.}$	373* „	G
„	363* „	P
MgO^2H^2	304* „	G
„	301* „	P
PbO	222* „	G
MnO^2H^2	281 „	P
FeO^2H^2	265 „	„
CoO^2H^2	265 „	„
NiO^2H^2	277 „	„
CuO^2H^2	202 „	„
CdO^2H^2	256 „	„
ZnO^2H^2	251 „	„
Ag^2O	146 „	G
„	158 „	P
BeO^2H^2	197 „	„
Q	$(Q, 6HF\,\text{aq.})$	Experimentator
$Fe^2O^6H^6$	3×158 K	P
$Al^2O^6H^6$	3×234 „	„
$Cr^2O^6H^6$	3×168 „	„
$Mn^2O^6H^6$	3×172 „	„
$V^2O^6H^6$	3×174 „	„
$SiO^2\,\text{aq.}$	$(Q, 8HF\,\text{aq.}) = 4\times113$ K	Th
$B^2O^3\,\text{aq.}$	$(Q, 6HF\,\text{aq.}) = 3\times92$ „	„
Sb^2O^3	$(Q, 7HF\,\text{aq.}) = 3\times101$ „	G

Berthelot und Moissan[1]) haben vor kurzer Zeit die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs gemessen und diese zu 376 K gefunden. Da die Verfasser noch nichts näheres über ihre Methode mitgeteilt haben, muss die Beurteilung der Genauigkeit dieser Zahl bis auf weiteres dahingestellt bleiben. Sie stimmt fast vollständig mit dem von Guntz[2]) hypothetisch berechneten Werte: 375 K. Guntz nimmt an, dass $(K, F) - (K, Cl) = (K, Cl) - (K, Br\text{-gas}) = 46\ K$. Rechnet man aber mit den von Thomsen[3]) gefundenen Werten, hat man (bei 180°): $(K, Cl) - (K, Br) = 1056\ K - (953\ K + 37\ K) = 66\ K$. Demnach sollte die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs (nach der hypothetischen Annahme von Guntz) gleich 401 K sein. Auch könnte man ebensogut annehmen, dass $(H, F) - (H, Cl) = (H, Cl) - (H, Br\text{-gas})$, was (bei 60°) für (H, F) 325 K giebt. Es bleibt dann der Wert der Rechnung etwas zweifelhaft.

[1]) Compt. rend. **109,** (Août 1889).
[2]) Ann. chim. phys. (6) **3,** 16.
[3]) Thermochem. Unters. **2,** 39 und **3,** 235.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium.

Referate.

32. Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase von Dr. W. H. Julius (Gekrönte Preisarbeit des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses Berlin 1890). Die Arbeit enthält im wesentlichen eine erweiterte Wiedergabe der früher (**2**, 763) referierten „bolometrischen Untersuchungen" desselben Verfassers, auf welche somit verwiesen werden muss. *W. O.*

---

33. Zur Nomenklatur der anorganischen Verbindungen von O. van der Pfordten (Ber. **22**, 3351—3360. 1889). Der Verfasser erörtert die Grundlagen, welche man für eine sachgemässe Bezeichnungsweise der anorganischen Verbindungen annehmen könnte, und gelangt dabei zu folgendem Vorschlag:

Man unterscheidet die Verbindungen durch griechische Zahlwörter, bezeichnet damit jedoch nicht die Anzahl der vorhandenen Halogen-, resp. Sauerstoffatome, sondern die Verbindungsstufe selbst, resp. die Anzahl der erfüllten Valenzen des Hauptelements."

Während somit die Verbindungen mit einwertigen Elementen die bisherigen Namen beibehalten, werden die mit mehrwertigen Elementen denselben vielfach ändern müssen. Cu^2O und CuO würden Kupfermonoxyd und Kupferdioxyd, ClO^2 würde Chlortetroxyd, OsO^4 Osmiumoctoxyd heissen.

Die Nomenklatur der Salze wäre nach denselben Grundsätzen zu ändern. Eisentrisulfat ist das Sulfat des dreiwertigen Eisens, $Fe^2S^3O^{12}$, Eisendisulfat das des zweiwertigen, $FeSO^4$. Für die kondensierten Säuren wie $H^2S^2O^7$, $H^2Cr^2O^7$ und dergleichen werden die griechischen Buchstaben vorgeschlagen; $Mo^7O^{24}(NH^4)^6$ wäre Ammonium-η-molybdat.

Über die Bezeichnung saurer und basischer Salze, deren jetzt gebräuchliche Namen vielfach eine andere Bedeutung erhalten, hat der Verfasser keine Vorschläge gemacht. *W. O.*

---

34. Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte von Körpern unterhalb ihrer Siedetemperatur von R. Demuth und V. Meyer (Ber. **23**, 311—316. 1890). Das Verfahren ist eine Modifikation des bekannten von V. Meyer herrührenden, welche darin besteht, dass die Birne mit Wasserstoff gefüllt wird, und dass man für eine möglichst schnelle Verdampfung des Stoffes durch entsprechende Ausbreitung desselben auf dem Boden der Birne Sorge trägt. Die Stoffe verdampfen in Wasserstoff bis 40° unter ihrem Siedepunkte dann noch schnell genug, um Messungen zu ermöglichen. Die erforderliche schnelle Ausbreitung bewirkt man bei festen Stoffen dadurch, dass man sie durch Schmelzen in Cylinder formt und ohne Hülle in den Apparat bringt, bei Flüssigkeiten durch Anwendung von Gefässen aus Woodschem Metall. Wo dieses nicht benutzt werden kann, wendet man möglichst weitmündige Stöpselgläschen an. Eine Lage von Sand oder Asbest auf dem Boden der Birne ist nicht zulässig. Die mitgeteilten Bestimmungen ergeben eine ziemlich befriedigende Übereinstimmung von rund 5 Prozent. *W. O.*

35. Über die Vorausberechnung der Verbrennungs- oder Bildungswärme bei Knallgas und anderen Gasgemengen von J. Popper (Wien. Ak. Ber. **98**, Nov. 1889). Der Verfasser denkt sich das fragliche Gasgemisch adiabatisch bis auf das Volum der entstehenden flüssigen Verbindung zusammengedrückt. Die dabei freiwerdende Wärme entspricht jedoch nicht der Verbrennungswärme. Nimmt man nun an, dass neben dieser äusseren Arbeit noch eine innere geleistet werde, und dass beide in demselben Verhältnis $^3/_2(k-1)$ stehen, wie nach Clausius die innere Energie eines Gases zur translatorischen, so ergiebt sich beim Knallgas eine grosse Übereinstimmung, 340 K berechnet gegen 344 K beobachtet. Bei Kohlenoxyd ist die Übereinstimmung schon schlechter, 226 K berechnet, 340 K beobachtet, noch schlechter ist sie beim Ammoniak, 857 K berechnet, 285 K beobachtet. Schwefeldioxyd giebt berechnet 229 K, beobachtet 400 K, Schwefelwasserstoff 255 K berechnet, ca. 60 K beobachtet, Chlorwasserstoff 288 K berechnet, 280 K beobachtet, also im letzten Falle Übereinstimmung.

Der Verfasser erörtert die Vernachlässigungen bei seiner annähernden Rechnung und findet die Übereinstimmung derselben mit der Erfahrung „überraschend gut." Der Referent kann diesen Standpunkt beim besten Willen nicht teilen.

W. O.

---

36. Elektrische Eigenschaften des Quarzes von W. C. Röntgen (Wied. Ann. **39**, 16—24. 1890). Wenn ein Quarzcylinder, dessen Axe mit der optischen Axe zusammenfällt, tordiert wird, so zeigen sich auf seiner Oberfläche elektrische Ladungen, welche parallel der Axe gleichartig und in je zwei abwechselnden Quadranten positiv und negativ sind. Eine Umkehrung der Torsion bedingt auch eine Umkehrung des Zeichens der Elektrizität. Es zeichnet sich demnach eine Nebenaxe vor den anderen um 60° entfernten aus.

Elektrisiert man in der entsprechenden Weise einen Quarzcylinder an der Oberfläche, so scheint er sich, wie zu erwarten war, zu tordieren. *W. O.*

---

37. Über die Isozimmtsäure, eine in den Nebenalkaloiden des Cocaïns vorkommende Säure von C. Liebermann (Ber. **23**, 141—157. 1890). Dem Verfasser ist die Entdeckung einer mit der Zimmtsäure gleich zusammengesetzten und beim Erhitzen in diese übergehenden Säure, die somit nach der Theorie von van't Hoff und Wislicenus mit der Zimmtsäure geometrisch isomer ist, gelungen. Der Güte des Entdeckers verdankt der Referent eine Probe des Stoffes, deren Untersuchung auf elektrische Leitfähigkeit folgendes ergab:

v	μ_v		k
50	29·78	30·08	0·000155
100	41·65	42·03	157
200	57·51	57·90	158
400	78·8	79·4	159
800	105·6	105·9	158

$K = 0{\cdot}0158.$

Die Versuche sind von Herrn Bader ausgeführt worden. Aus den Zahlen geht hervor, dass das Präparat einheitlich ist. Die Konstante $K = 0{\cdot}0158$ ist weit grösser, als die der gewöhnlichen Zimmtsäure, 0·00355, wodurch sich die

früher (**3**, 278. 1889) geäusserte Vermutung des Referenten, dass die (höher schmelzende) β-Bromzimmtsäure der gewöhnlichen Zimmtsäure, die niedriger schmelzende α-Bromzimmtsäure dagegen der damals noch unbekannten Isomeren entspricht, sich bestätigt findet. *W. O.*

---

38. Zur Symmetrie der Krystalle von J. Beckenkamp (Zeitschr. f. Kryst. **17**, 321—335. 1890). Hemiëdrische und hemimorphe Krystalle zeigen bei einer und derselben Spezies verschiedene Gesetzmässigkeiten. Ferner lassen sich die pyroelektrischen Erscheinungen an haloëdrischen Krystallen, die sehr allgemein sind, mit den Erscheinungen in Parallele stellen, welche an den scheinbar haloëdrischen Zwillingen hemimorpher Mineralien auftreten. Der Verfasser schliesst daraus, dass die polarelektrischen Erscheinungen bei dem Krystallisationsvorgang selbst eine entscheidende Rolle spielen, und dass demnach haloëdrische und holomorphe Krystalle überhaupt nicht existieren, sondern nur als Zwillinge, resp. Vielinge zu stande kommen. Der Verfasser erläutert seine Anschauungen an den Erscheinungen, welche an dem Gyps von Zimmersheim im Ober-Elsass auftreten. *W. O.*

---

39. Untersuchungen über den Schwefel und das Selen von W. Muthmann (Zeitschr. f. Kryst. **17**, 336—367. 1890). Zu den bekannten beiden Krystallformen des Schwefels hat der Verfasser (zum Teil gemeinsam mit W. Bruhns) noch zwei andere gefügt. Aus heisser alkoholischer Lösung erhält man monosymmetrische, fast farblose Krystalle mit den Verhältnissen $a : b : c = 1{\cdot}0609 : 1 : 0{\cdot}7094$; $\beta = 88° 13'$, die sehr wenig stabil sind. Gleiche Formen erhält man bei der Zersetzung alkoholischer Schwefelammoniumlösungen an der Luft. Unter letzteren Bedingungen bildet sich auch zuweilen noch eine vierte Modifikation in sechsseitigen Täfelchen, die wahrscheinlich auch monosymmetrisch sind, aber äusserst leicht zerfallen. Der Verfasser beschreibt eingehend die Umwandlungserscheinungen, welche diese Formen unter dem Mikroskop zeigen.

Vom Selen wurde ausser der von Mitscherlich gemessenen monosymmetrischen Form noch eine andere, dem gleichen System angehörende beim langsamen Verdunsten einer Lösung in Schwefelkohlenstoff erhalten.

Auf die Untersuchungen über die Mischkrystalle von Schwefel und Selen muss verwiesen werden. Nur soll erwähnt werden, dass von den beiden Formen, in denen sie auftreten, die eine sicher mit der der dritten Schwefelmodifikation übereinstimmt, die andere wahrscheinlich mit der der vierten. Die Spekulationen des Verfassers über den Zustand des Selens in den Lösungen leiden an der weitverbreiteten und daher dem Verfasser nicht besonders vorzuwerfenden Unklarheit über das Wesen der Übersättigung. Sättigung und Übersättigung kann, wie nochmals wiederholt werden soll, nur in Bezug auf einen bestimmten festen Stoff stattfinden, und die Löslichkeit des Selens hängt von der mit der Lösung in Berührung stehenden Modifikation ab. *W. O.*

---

40. Die Theorien von van der Waals von Ph.-A. Guye (Bibl. univ. de Genève **22**, 540—570. 1889). Der Aufsatz enthält einen angenehm zu lesenden Auszug aus dem bekannten Buch von van der Waals in einer möglichst populären und von mathematischen Formeln freien Gestalt. *W. O.*

---

41. Über die Ursache der Tetartoëdrie des Dolomits von F. Becke (Wien. Ak. Anzeiger 1890, S. 25—26). Beobachtungen an gemeinsam vorkommenden Krystallen von Magnesit und Dolomit veranlassen den Verfasser zu der Annahme, dass Calcit und Magnesit rhomboëdrisch-hemiëdrisch, Dolomit dagegen rhomboëdrisch-tetartoëdrisch ist. Ähnlich ist Titaneisen tetartoëdrisch, während Eisenglanz hemiëdrisch ist. Es entspricht also der komplizierteren Zusammensetzung die kompliziertere Form. *W. O.*

---

42. Über die Krystallform des Traubenzuckers und optisch aktiver Substanzen im allgemeinen von F. Becke (Wien. Ak. Anzeiger Mai 1889). Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nach van't Hoff hat weder eine Axe der Symmetrie, noch ein Zentrum oder eine Ebene derselben. Aus solchen Gebilden können nie Gruppen entstehen, welche eine Symmetrieebene, oder ein Symmetriezentrum besitzen, somit sich auch keine derartigen Krystalle bilden. Dies stimmt mit dem erfahrungsmässigen Auftreten enantimorpher Formen an optisch aktiven Stoffen.

Eine Untersuchung des Traubenzuckers ergab am Hydrat monosymmetrische Form mit ausgeprägtester Hemimorphie. Der wasserfreie Zucker ist rhombisch hemiëdrisch. *W. O.*

---

43. Untersuchungen über die Potentialdifferenz bei der Berührung eines Metalls und einer Flüssigkeit von G. Gouré de Villemontée (Journ. de Phys. **9**, 65—78. 1890). Es wurden galvanoplastische Metallniederschläge, die mit Alkohol und reiner Leinwand geputzt waren, benutzt; diese erwiesen sich am konstantesten. Bei den Flüssigkeiten wurde Wasser von gleicher Herkunft angewendet und Filtration vermieden. Versuche nach der Kondensatormethode gaben keine übereinstimmenden Werte, dagegen gelang die Anwendung einer Tropfmethode, indem die Flüssigkeit aus einem Gefäss mit konstanter Druckhöhe innerhalb einer abgestutzten vierseitigen Pyramide aus dem zu untersuchenden Metall (respektive mit demselben galvanoplastisch überzogen) austropfte. Die Ergebnisse waren von der Natur des gelösten Salzes und etwas von dem Gehalt abhängig. Letzterer bewirkt meist geringe Änderungen. Für verschiedene Sulfate findet der Verfasser die Potentialdifferenz proportional dem Äquivalent des Metalles im Salze, wenn dieses der Formel $MO.SO^3$ entspricht, dagegen proportional dem doppelten Äquivalent, wenn es der Formel $M^2O^3 3SO^3$ entspricht. Zahlen sind nicht angeführt.

Für dieselbe Salzlösung und verschiedene Metalle findet der Verfasser, dass die Potentialdifferenz zunimmt, wenn das Äquivalent des Metalles abnimmt. Bei verschiedenen Metallen und verschiedenen Lösungen von Sulfaten ist das Verhältnis der Potentialdifferenzen zweier Metalle unabhängig von der Lösung.

Zwischen den beobachteten Potentialdifferenzen und den thermochemischen Daten findet keinerlei Beziehung statt; ebenso fehlen Beziehungen zu den chemischen Analogien.

Eine Änderung des Gases, in welchem der Ausfluss stattfindet, hat einen sehr deutlichen Einfluss auf die Potentialdifferenz; für indifferente Gase bleibt derselbe meist unterhalb $0{\cdot}05 V$. *W. O.*

---

44. Über die charakteristischen Temperaturen, Drucke und Volume von L. Natanson (C. r. **109**, 890—892. 1889). Van der Waals hat gezeigt, dass

wenn man in der Zustandsgleichung eines Stoffes die drei Variablen in Teilen ihrer kritischen Werte ausdrückt, das von der Natur des Stoffes Abhängige verschwindet. Der Verfasser weist darauf hin, dass es eine unendliche Anzahl von Wertsystemen giebt, welche dieselbe Eigenschaft besitzen; es sind z. B. die Drucke und Volume, welche gleichen Bruchteilen der kritischen Temperaturen entsprechen. Kennt man daher die kritischen Temperaturen zweier Gase und die Drucke und Volume bei korrespondierenden Temperaturen (gleichen Bruchteilen der kritischen), so kann man die reduzierten Zustandsgleichungen aufstellen.

Ebenso müssen diejenigen Drucke einander entsprechen, welche bei gleichen (reduzierten) Temperaturen pv zu einem Minimum machen. Der Verfasser weist durch die Berechnung der Versuche von Amagat nach, dass auch dieser Schluss zutrifft. Ebenso ergeben die Beobachtungen von Ramsay und Young am Äthyl- und Methylalkohol unter Benutzung der kritischen Temperaturen und Drucke eine bemerkenswerte Übereinstimmung der Zustandskurven. *W. O.*

---

45. Über die tierische Wärme. Wärmeentwicklung bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf das Blut von Berthelot (C. r. **109,** 776—781. 1889). Bei der Aufnahme von Sauerstoff durch Blut werden für $O^2 = 32\,g$ im Mittel 147·7 K entwickelt. Die Zahl stimmt ungefähr mit der Oxydationswärme des Silbers überein, und ist etwa ein Siebentel der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs. Somit wird bei weitem die meiste Wärme in den Geweben entwickelt. Die Wärmemenge von 148 K wird in den Lungen nicht völlig frei, da die entweichende Kohlensäure 50 K zur Vergasung braucht. *W. O.*

---

46. Über den Gebrauch der elektrischen Leitfähigkeit zum Studium der Verdrängungen und Teilungen von Säuren mit komplexer Funktion von Daniel Berthelot (C. r. **109,** 801—804. 1889). Durch die Bestimmung der Leitfähigkeit von Gemengen aus Asparaginsäure und Chlornatrium sucht der Verfasser die Verteilung des Natriums zwischen den beiden Säuren unter der Voraussetzung zu berechnen, dass die Leitfähigkeit des Gemenges sich additiv aus denen der Bestandteile, einzeln gemessen, zusammensetze. Da diese Voraussetzung sehr weit von der Wahrheit abweicht, so gilt dies auch von den gezogenen Schlüssen. Inzwischen seien die beobachteten Zahlen mitgeteilt, die sich auf $^1/_{100}$-normale Lösungen bei 20° beziehen, wo die Leitfähigkeit der Chlorkaliumlösung = 1 gesetzt wird.

Chlorkalium	1·000
Asparaginsäure	0·255
Asparaginsaures Natron	0·534
Chlornatrium	0·838
Chlorwasserstoff	3·077
Natron	1·540

Asparaginsäure	Chlornatrium	Leitfähigkeit
0·2	1	0·388
0·25	1	0·414
0·333	1	0·479
0·5	1	0·597
0·333	2	0·681

Asparaginsäure	Chlornatrium	Leitfähigkeit
0·25	3	0·725
0·2	4	0·753

Ferner wurde beobachtet:

Asparaginsaures Natron	Chlorwasserstoff	Leitfähigkeit
0·5	1	0·595
0·333	1	0·487
0·25	1	0·484

W. O.

---

47. Elektrische Leitfähigkeit und mehrfache Verwandtschaften der Asparaginsäure von D. Berthelot (C. r. **109**, 864—867. 1889). Der Verfasser bestimmt die Leitfähigkeit von Gemengen aus Salzsäure und Asparaginsäure. Die beobachteten Werte sind (vgl. das vorstehende Referat):

Asparaginsäure	Chlorwasserstoff	Leitfähigkeit
0·25	0·75	1·983
0·333	0·667	1·680
0·5	0·5	1·178
0·667	0·333	0·771
0·75	0·25	0·603

Ferner wurde Asparaginsäure und ihr Natriumsalz gemengt:

Asparaginsäure	Asparaginsaures Natron	Leitfähigkeit
0·75	0·25	0·227
0·667	0·333	0·260
0·5	0·5	0·314
0·333	0·667	0·400

Asparaginsaures Natron	Natron	Leitfähigkeit
0·25	0·75	0·921
0·333	0·667	0·854
0·5	0·5	0·672
0·667	0·333	0·574
0·75	0·25	0·550
0·833	0·167	0·536

Asparaginsaures Natron	Chlornatrium	Leitfähigkeit
0·667	0·333	0·607
0·5	0·5	0·653
0·333	0·667	0·701
0·25	0·75	0·729
0·167	0·833	0·758

Aus dem im vorigen Referat angegebenen Grunde sind die Schlüsse, welche der Verfasser aus den vorstehenden Zahlen zieht, überall zweifelhaft. *W. O.*

---

48. Mechanisches Bild der thermodynamischen Erscheinungen von Chaperon (C. r. **109**, 852—855. 1889). Man denke sich einen Massenpunkt Eins auf einer Geraden beweglich, die sich um einen ihrer Punkte dreht. Der Drehungs-

radius sei r, die Winkelgeschwindigkeit ω, die Centrifugalkraft F, so gilt $F = r\omega^2$. Auf die Axe sollen Kräfte wirken, welche die Drehungsgeschwindigkeit beschleunigen oder vermindern.

Setzt man die Geschwindigkeit ω konstant, so sind F und r proportional. Die beim Übergang von r auf r' aufgenommene Arbeit ist

$$\int_r^{r'} r\omega^2 dr + {}^1/_2 (r'^2 - r^2)\omega^2 = (r'^2 - r^2)\omega^2. \qquad (A)$$

Wird keine Arbeit zugeführt, so gilt

$$d\,{}^1/_2 r^2\omega^2 + r\omega^2 dr = 0$$
$$2r\omega^2 dr + r^2\omega\, d\omega = 0, \text{ woraus}$$
$$K = r^2\omega \quad \text{oder} \quad r^2 = \frac{K}{\omega}. \qquad (B)$$

In F und r hat man die Gleichung:

$$F = \frac{K^2}{r^3}.$$

Setzt man einen Kreisprozess aus zwei Linien (A) und zwei Linien (B), so findet man leicht:

$$\varrho = \frac{\omega - \Omega}{\Omega},$$

wo ϱ der ökonomische Koeffizient (rendement) oder das Verhältnis der gelieferten zur verwendbaren Energie, und ω und Ω die beiden Geschwindigkeiten bedeuten. Die Rechnung entspricht ganz der thermodynamischen, wenn ω mit der Temperatur verglichen wird; die Gleichung (A) stellt die isothermen, (B) die adiabatischen Linien dar. Die Entropie wird durch $r^2\omega$ dargestellt.

Hierzu möchte der Referent bemerken, dass die vorstehende Rechnung ein Spezialfall des Intensitätsgesetzes von Helm ist; von R. Wronsky (Das Intensitätsgesetz etc. Frankfurt 1888) ist eine ganze Anzahl analoger Fälle entwickelt worden. Wir stehen hier an der Schwelle einer hochwichtigen Verallgemeinerung der dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie zu Grunde liegenden Prinzipien. *W. O.*

---

49. Über Ostwaldsche Tropfelektroden. Zweite Erwiderung von F. Exner und J. Tuma (Rep. d. Physik **26**, 91—101. 1890). Eine Fortsetzung der Polemik der Verfasser (vgl. **3**, 354 und **4**, 570) gegen den Referenten, auf die derselbe nach der früher (**4**, 574) gemachten Bemerkung einzugehen keine Veranlassung hat. Dies ist um so weniger der Fall, als neben alten und neuen sachlichen Irrtümern sich in der Abhandlung zwischen dem, was der Referent geschrieben hat, und dem, was die Verfasser daraus gelesen haben, solche Differenzen herausstellen, dass der Referent es aufgeben muss, sich ihnen verständlich zu machen. Mit Anerkennung muss indessen erwähnt werden, dass die früher gerügte Praxis persönlicher Verdächtigung von den Verfassern aufgegeben worden ist. Angesichts dieses erfreulichen Ergebnisses kann der Referent das von ihm gebrachte Opfer nicht, wie die Verfasser (S. 92, Anm.) thun, bedauern. *W. O.*

---

50. Über die Beziehung der Zustandsgleichungen der Gase von L. Natanson (C. r. **109**, 855—857. 1889). Der Verfasser schlägt vor, mit den Namen spezifische Temperatur, spezifisches Volum und spezifischer Druck

die Werte dieser Grössen zu bezeichnen, wenn man sie nach van der Waals auf ihre kritischen Werte als Einheit bezieht. Die von letzterem gegebene Beziehung, dass alsdann die Zustandsgleichung für alle Stoffe identisch wird, prüft der Verfasser an einer Reihe von Stoffen und findet, dass die Kurven konstanten Druckes (T und v als Veränderliche) für Kohlendioxyd, Äthylen und Schwefeldioxyd zusammenfallen. *W. O.*

51. Neue Versuche über die Darstellung und die Dichte des Fluors von H. Moissan (C. r. **109,** 861—864. 1889). Die Methode der Darstellung war die frühere, Elektrolyse von Fluorwasserstoff; die Verunreinigung durch die Dämpfe des letzteren wurde durch eine mit Chlormethyl gekühlte Röhre, sowie durch festes Fluornatrium zurückgehalten. Das Gas wurde in einer Platinflasche von 100 ccm Inhalt gewogen; die Dichte ergab sich zu 1·262, 1·265 und 1·270. Der theoretische Wert ist 1·32. *W. O.*

52. Über das Verhältnis zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit der Metalle von A. Berget (C. r. **110,** 76—77. 1890). Nach einer neuen Methode hat der Verfasser die Wärmeleitfähigkeit k folgender Metalle untersucht. Die elektrische Leitfähigkeit c wurde an denselben Stücken bestimmt:

	k	$c \times 10^{-5}$	$\frac{k}{c} 10^{-3}$
Kupfer	1·0405	65·13	1·6
Zink	0·303	18·00	1·7
Messing	0·2625	15·47	1·7
Eisen	0·1587	9·41	1·7
Zinn	0·151	8·33	1·8
Blei	0·0810	5·06	1·6
Antimon	0·042	2·47	1·7
Quecksilber	0·0201	1·06	1·8

Das Verhältnis $k : c$ ist nahezu, aber nicht völlig konstant. *W. O.*

53. Bildungswärme des Platintetrachlorids von L. Pigeon (C. r. **110,** 77—80. 1890). Reine Platinchlorwasserstoffsäure wurde durch Zerlegung von Platinsalmiak mit Chlor gewonnen und bei 360° im Chlorstrome erhitzt, wobei sich $PtCl^4$ in reinem Zustande ergab. Die Lösungswärme desselben in Chlorwasserstoff ist 248 K; dies giebt mit Thomsens Zahlen

$$Pt + 4\,Cl = PtCl^4 + 598\,K.$$ *W. O.*

54. Über den Gleichgewichtszustand der Konzentration, welchen eine homogene Gaslösung annimmt, wenn zwei Teile derselben auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden von P. von Berchem (C. r. **110,** 82—84. 1890). Im Anschluss an die Versuche von C. Ludwig (Wien. Ber. **20,** 339. 1856) und Soret (Arch. phys. nat. **2,** 48. 1879 und **4,** 209. 1880) untersucht der Verfasser die in der Überschrift genannte Erscheinung an Lösungen von Chlorwasserstoff und Ammoniak. Er konnte zwar stets eine Zunahme der Konzentration an den käl-

teren Stellen nachweisen, doch gelang es ihm nicht, konstante Ergebnisse zu erhalten. *W. O.*

---

55. Über die Absorption der ultravioletten Strahlen durch einige Stoffe der Fettreihe von J. L. Soret und A. A. Rilliet (C. r. **110,** 137—139. 1890). Im Anschluss an die Versuche von Hartley und Huntington (Phil. Trans. 1879. I) haben die Verfasser gefunden, dass die von diesen Forschern mitgeteilten Absorptionsgrenzen ungenau sind, da schon geringe Verunreinigungen im ultravioletten Gebiete einen grossen Einfluss ausüben.

Die Ketone absorbieren stark, doch zeigen die Homologen keine besonderen Unterschiede. Das letztere gilt auch für die Halogenalkyle. Die Halogenverbindungen des Kaliums sind viel durchlässiger, als die der Alkyle.

Äthyläther ist äusserst durchlässig, und wird in dieser Beziehung nur vom Wasser übertroffen.

Säuren gaben keine bestimmten Ergebnisse.

Dämpfe absorbieren ebenso wie die flüssigen Stoffe. *W. O.*

---

56. Über das Brechungsvermögen der einfachen Salze in Lösung von E. Doumer (C. r. **110,** 40. 1890). Veranlasst durch die Notiz von B. Walter (**4,** 493. 1889) teilt der Verfasser seine Messungen an Salzlösungen mit, die er mittelst des Refraktometers von Trannin ausgeführt hat. An Salzen vom Typus MCl findet er die Molekularrefraktion (deren Berechnung nicht ausreichend mitgeteilt wird) zwischen 19·9 und 23·0, für Salze MCl^2 zwischen 39·5 und 47·8, u. s. w. Er schliesst daraus, dass alle Salze derselben Säure, die zu demselben Typus gehören, eine gleiche Molekularrefraktion haben, dass bei Salzen von verschiedenem Typus die Molekularrefraktion der Valenz des Metalls proportional sei u. s. w.

Die Arbeit ist offenbar in voller Unkenntnis der Arbeiten Gladstones ausgeführt worden. Aus diesen geht hervor, dass die ausgesprochenen „Gesetze" falsch sind, da die Molekularrefraktion im wesentlichen eine additive Eigenschaft ist, die Atomrefraktion der verschiedenen metallischen Elemente und Säureradikale aber keineswegs gleich ist, wie es das behauptete Gesetz voraussetzen müsste. *W. O.*

---

57. Über das Brechungsvermögen der Doppelsalze in Lösung von E. Doumer (C. r. **110,** 139—141. 1890). In derselben Weise wie die einfachen Salze (vgl. das vorige Referat) berechnet der Verfasser einige Doppelsalze, und kommt zu dem Ergebnis, dass die Molekularrefraktion derselben die Summe der Molekularrefraktionen ihrer Bestandteile sei. Auch soll dasselbe proportional der Summe der Valenzen der vorhandenen Metalle sein. So findet er die Molekularrefraktion des Blutlaugensalzes gleich $129 = 6 \times 21{\cdot}5$ und schliesst daraus, dass es ein Doppelsalz aus $4\,KCN$ und $Fe(CN)^2$ und nicht ein Salz der Ferrocyanwasserstoffsäure sei. Bekanntlich ist das Gegenteil richtig. *W. O.*

---

58. Über den Molekularzustand der Stoffe beim kritischen Punkt von Ph. A. Guye (C. r. **110,** 141—144. 1890). Eine Betrachtung der Theorie von

van der Waals führt den Verfasser zu dem Ergebnis, dass die Konstante b in der Gleichung $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ dem molekularen Refraktionsvermögen der Stoffe proportional sein müsse. Wird $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ definiert, so ist $\frac{MR}{\varkappa} = konst.$, wo $\varkappa$ das Verhältnis der kritischen Temperatur (in absoluter Zählung) zum kritischen Druck ist, welches, wie aus der Formel von van der Waals folgt, seinerseits der Konstante b proportional ist. Einige Beispiele sind:

	MR	$\varkappa$	*konst.*
Aceton	15·71	9·7	1·7
Propylchlorid	20·35	10·1	2·0
Äthylbutyrat	30·63	18·7	1·6
Isopropylalkohol	17·12	9·6	1·8
Isobutylalkohol	21·55	11·1	1·9
Thiophen	23·73	2·3	1·9
Äthan	10·98	6·9	1·6
Methylamin	10·40	5·9	1·8
Äthylmethyläther	17·01	9·6	1·8

Da in die Rechnung die unsicher bestimmten Werte $\varkappa$ eingehen, so scheinen dem Verfasser die Abweichungen nicht gross.

Man kann aus der Beziehung das Molekulargewicht bestimmen, indem man setzt $M = 1{\cdot}8\,\frac{\varkappa}{R}$; der Verfasser hebt hervor, dass daraus für den kritischen Zustand die Übereinstimmung der Molekulargrösse mit der für den Gaszustand geltenden folge.

Auch kann man, da sich die Molekularrefraktion anderweit ermitteln lässt, nach $\varkappa = \frac{MR}{1{\cdot}8}$ den kritischen Koeffizienten $\varkappa$ berechnen, welcher sich als die Summe der „kritischen Atomkoeffizienten" darstellen muss.

Der Verfasser verspricht, das Beweismaterial in extenso mitzuteilen.

W. O.

---

59. Über die Substitutionsabkömmlinge des Chlorammoniums von J. A. Le Bel (C. r. **110,** 144—147. 1890). Die niederen organischen Ammoniumbasen gaben sämtlich reguläre Chloroplatinate; der Übergang zu weniger regelmässigen Formen beginnt beim Trimethylisobutylammonium. Dies Salz giebt unter verschiedenen Umständen Nadeln von starker Doppelbrechung oder Oktaëder, welche regulär erscheinen, an denen sich aber doch eine schwache Doppelbrechung nachweisen lässt. Die Verhältnisse des Überganges zwischen beiden Formen sind sehr verwickelt und lassen den Verfasser auf die Existenz von wirklichen Isomeren schliessen, die sich ineinander umlagern; die eine Form ist als Chlorid, die andere als Chloroplatinat beständiger. *W. O.*

---

60. Über den gegenseitigen Ersatz der Salze in gemengten Lösungen von A. Étard (C. r. **110,** 186—188. 1890). Die Löslichkeit des Jodkaliums erfolgt zwischen $-22°$ und $0°$ unter schneller geradliniger Zunahme. Von $0°$ bis $108°$ ist die Zunahme langsamer ($0{\cdot}1257\,t$), von $108°$ bis $220°$ ist die Zunahme noch ge-

ringer ($0{\cdot}0603\,t$). Extrapoliert man bis zur Temperatur der vollkommenen Mischbarkeit, so erhält man 637°, welche mit dem Schmelzpunkt 639° zusammenfällt.

Setzt man Bromkalium im Überschuss zu, so ist die Gesamtmenge der gelösten Salze bei jeder Temperatur der des reinen Jodkaliums gleich. Bei der durch Extrapolation gefundenen Grenze von 637° bestände das gelöste Salz zu $^2/_3$ aus Jodkalium, zu $^1/_3$ aus Bromkalium.

Für Jodkalium und Chlorkalium ergiebt sich wiederum die Kurve der gemeinsamen Löslichkeit identisch mit der des Jodkaliums; ein Teil des letzteren wird durch Chlorkalium ersetzt. An der Grenze 638° betrüge dieser Teil 20%.

Ähnlich verhält sich das Gemenge von Bromkalium und Chlorkalium.

W. O.

---

61. Über den Zustand des Jods in Lösungen von H. Gautier und G. Charpy (C. r. **110**, 189—191. 1890). Die Verfasser untersuchen die Farben, welche das Jod beim Auflösen in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt und finden sie violett bei Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform; rot bei Benzol, Äthylenchlorid und -bromid; rotbraun bei Toluol, Äthylbromid, *p*-Xylol, Äthyljodid; braun bei Methylbenzoyl, Essigsäure, Äther, Alkohol, Aceton. Das Absorptionsspektrum zeigt stetige Änderungen.

Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunkte ergaben in Benzol 340 bis 345, in Methylbenzoyl 480 bis 489. Die Zahlen ordnen sich zwischen die von Loeb für Äther und Schwefelkohlenstoff gefundenen. (Vgl. indessen die Messungen von E. Beckmann, **5**, 77. 1890.) *W. O.*

---

62. Calorimetrische Untersuchung des Natriumphosphits und Natriumpyrophosphits von L. Amat (C. r. **110**, 191—194. 1890). Dinatriumphosphit, $Na^2HPO^3 + 5\,H^2O$, hat eine Lösungswärme von $-46\,K$, das wasserfreie Salz giebt $+91{\cdot}5\,K$. Mononatriumphosphit, $NaH^2PO^3 + 2^1/_2 H^2O$, hat $-53\,K$, das wasserfreie Salz $+7{\cdot}5\,K$.

Das Pyrophosphit, $Na^2H^2P^2O^5$, hat die Lösungswärme $3\,K$, woraus sich ergiebt, dass das Salz sich nicht unmittelbar hydratisiert. Natron bewirkt die Umwandlung ziemlich schnell, doch in zwei deutlich getrennten Phasen. Der Aufnahme des Wassers entspricht eine Wärmeentwicklung von $25{\cdot}4\,K$. Ebenso kann man durch Einwirkung von Schwefelsäure die Bildung der normalen phosphorigen Säure bewirken; die auf diese Weise gefundene Wärmetönung stimmt mit der oben gegebenen überein. *W. O.*

---

63. Verbindungen des Kaliums und Natriums mit Ammoniak von A. Joannis (C. r. **109**, 900—902. 1889). Der Verfasser nimmt die Versuche von Gore und die von Weyl (Pogg. Ann. **121**, 601 und **123**, 350. 1864) über die Löslichkeit von Kalium und Natrium in Ammoniak wieder auf und findet folgendes.

Bringt man zu dem Metall flüssiges Ammoniak, so löst es sich auf und der Druck des Ammoniaks nimmt ab. Entfernt man das Ammoniak successive, so vermindert sich der Druck, bis bei 0° auf $1\,Na$ $5{\cdot}3\,NH^3$ kommen; alsdann wird er bei weiterem Entziehen von Ammoniak konstant. Gleichzeitig scheidet sich ein fester Stoff ab, dessen Zusammensetzung KNH^3 resp. $NaNH^3$ ist. Entzieht

man weiter Ammoniak, so erscheint, nachdem alle Flüssigkeit verschwunden ist, das Metall, und der Druck bleibt immer noch konstant, bis alles zersetzt ist.

W. O.

---

64. Bildungswärme des Kalammoniums und Natrammoniums von Joannis (C. r. **109**, 965—967. 1889). Die in dem vorstehenden Referat erwähnten Verbindungen NH^3K und NH^3Na wurden im Calorimeter der Selbstzersetzung überlassen, indem das entweichende Ammoniak eine lange im Calorimeter liegende Kühlschlange durchstrich. Es ergab sich für die Zersetzung von NH^3Na in $Na + NH^3$ $-52\,K$, für die Kaliumverbindung $-63\,K$. Die Zahlen sind grösser als die latente Dampfwärme des Ammoniaks, $44\,K$ nach Regnault, so dass die Verbindung mit flüssigem Ammoniak unter schwacher Wärmeentwicklung, 8 und $19\,K$, erfolgt.

W. O.

---

65. Über die Verbindungen der Alkalimetalle mit dem Ammoniak von H. W. Bakhuis Roozeboom (C. r. **110**, 134. 1890). Gegen die von Joannis (Ref. **63**, 277) angegebene Gleichheit des Druckes der gesättigten Lösung dieser Verbindungen in Ammoniak und des Dissociationsdruckes der festen Verbindungen wendet sich der Verfasser mit der Behauptung, dass solch eine Gleichheit im allgemeinen nicht stattfinden könne. Es müsse der Dissociationsdruck der Verbindung stets kleiner als der Dampfdruck der gesättigten Lösung, welche mit der Verbindung im Gleichgewicht ist, sein. Nur in der Nähe des Punktes, wo die gesättigte Lösung mit der Verbindung und ihrem festen Dissociationsprodukt gleichzeitig existieren kann, kann eine solche Gleichheit bestehen, und wahrscheinlich sei dies bei den Versuchen von Joannis, die bei 0° ausgeführt wurden, der Fall gewesen.

Gleiches gelte für zwei von Lescoeur (vgl. **2**, 761) beobachtete Fälle der Gleichheit von Dissociationsdruck und Dampfdruck der gesättigten Lösung.

W. O.

---

66. Über die Verbindungen der Alkalimetalle mit Ammoniak von Joannis (C. r. **110**, 238—240. 1890). Gegen die vorstehend referierten Anschauungen von Bakhuis Roozeboom wendet sich Joannis, indem er zunächst Einzelheiten über seine Versuche bei 0° mitteilt. Es wurden nachstehende Gemenge beobachtet:

Zusammensetzung		Druck
1	$NH^3Na + 1{\cdot}67\,NH^3$	169·7
1	„ $+ 0{\cdot}46$ „	169·7
0·97	„ $+ 0{\cdot}029\,Na$	169·7
0·487	„ $+ 0{\cdot}513$ „	169·7
0·108	„ $+ 0{\cdot}892$ „	169·7
0·043	„ $+ 0{\cdot}957$ „	169·65

Ferner wurde bei $-0°$ gefunden:

1	$NH^3Na + 0{\cdot}46\,NH^3$	116·9
0·7	„ $+ 0{\cdot}3\,Na$	117·3
0·39	„ $+ 0{\cdot}61$ „	117·1
0·19	„ $+ 0{\cdot}81$ „	117·0

Endlich bei + 22·4°:

	NH^3Na	+ 2·42 NH^3	371·9
	„	+ 1·50 „	371·2
	„	+ 0·86 „	371·3
0·67	„	+ 0·33 NH^3 [1]	371·25

Es ist also nicht nur bei 0° der Dampfdruck der gesättigten Lösung gleich dem Dissociationsdruck, sondern auch bei — 10° und + 22°. *W. O.*

---

67. Über die Stoffe, deren Dissociationsdruck dem Druck ihrer gesättigten Lösung gleich ist von H. Lescoeur (C. r. **110,** 275—276. 1890). Indem der Verfasser sich im allgemeinen den Darlegungen von Bakhuis Roozeboom anschliesst, hält er doch daran fest, dass es thatsächlich Stoffe giebt, deren gesättigte Lösung denselben Dampfdruck besitzt, wie das Hydrat, mit dem dieselbe im Gleichgewicht steht. Die beiden Druckkurven des Hydrats und der Lösung träfen nicht, wie Roozeboom annimmt, unter einem Winkel zusammen, sondern vereinigen sich tangierend. Die Gleichheit beider Drucke sei somit keineswegs eine Anomalie, sondern komme jedem Hydrat über eine kürzere oder längere Periode seiner Existenz zu. *W. O.*

---

68. Zur Abhängigkeit der Oberflächenspannung an der Trennungsfläche zwischen Quecksilber und verschiedenen Elektrolyten von der Polarisation von F. Paschen (Wied. Ann. **39,** 43—66. 1890). Während die für kleinere Polarisationen von Lippmann gegebene Kurve für die entsprechenden Oberflächenspannungen vom Verfasser bestätigt wurde, gelang es ihm nicht, bei höheren Werten konstante Einstellungen zu beobachten, da stets gasförmiger Wasserstoff auftrat.

Den Methoden der Messung am Kapillarelektrometer wird die folgende hinzugefügt. Man bestimmt die Druckänderung, welche erforderlich ist, um das Quecksilber von der Ruhelage an eine bestimmte Marke zu bringen, und wiederholt den Versuch, nachdem die elektromotorische Kraft eingeschaltet ist, zwischen denselben Stellen der Kapillare. Diese Druckänderungen verhalten sich wie die Oberflächenspannungen.

Ferner wird eine neue Form des Kapillarelektrometers beschrieben. Eine U-Röhre mit einem langen weiten und einem kurzen engen (0·2—0·3 cm) Schenkel taucht so in die in einem Becherglase befindliche Schwefelsäure, dass der kurze Schenkel sich unter der Säure befindet. Am Boden des Becherglases liegt Quecksilber. Der Meniskus lässt bei genügender Vergrösserung noch etwa $^1/_2$ Millivolt erkennen. Mittelst dieses Elektrometers war die Untersuchung oberhalb des Maximums auch möglich, wenn Gasabscheidung eintrat. Im allgemeinen wurde nicht Lippmanns Kurve gefunden, sondern eine höher als diese verlaufende.

In verschiedenen Elektrolyten war das Maximum der Oberflächenspannung, entsprechend den früheren Ergebnissen des Referenten, sehr nahe gleich.

Von einer sauren Lösung von Merkuronitrat nimmt der Verfasser an, dass sie keine Potentialdifferenz gegen Quecksilber habe, weil eine Tropfelektrode in

[1] Vielleicht ein Druckfehler für *Na*.

ihr keine Ladung zeigt. Gleichzeitig findet derselbe, dass sie im Elektrometer das Quecksilber unbeweglich macht, indem die schwächsten Ströme durchgehen. Die Oberflächenspannung des Quecksilbers unter dieser Lösung ist dabei sehr klein. Dies stände im Widerspruch mit der Theorie von Helmholtz, wenn die Annahme des Verfassers, dass zwischen Quecksilber und Merkuronitrat keine Potentialdifferenz bestände, richtig wäre. Indessen erklären sich diese Erscheinungen daraus, dass eine Potentialdifferenz zwar besteht, eine Änderung derselben aber, wie an jeder unpolarisierbaren Elektrode, nicht möglich ist.

Das Verhalten der verschiedenen Elektrolyte lässt sich dahin zusammenfassen, dass vor dem Maximum das Anion, nach demselben das Kation den Vorgang bestimmt, was in bester Übereinstimung mit den Anschauungen von Helmholtz steht.

Das von Pellat behauptete Zusammenfallen des Maximums der Oberflächenspannung mit dem Beginn der Elektrolyse (**4**, 478. 1889) findet im allgemeinen nicht statt, und somit werden dessen Schlüsse hinfällig.

Bei der Untersuchung der Polarisation nach der Methode von Fuchs ergab sich bei gleichen Elektroden in Schwefelsäure der Hauptteil der Polarisation an der Kathode, bei Salzsäure war die Verteilung sehr veränderlich, doch war meist die Anode stärker polarisiert.

Bei einer grossen und einer kleinen Fläche zeigte sich, entsprechend der allgemein rezipierten Annahme von Lippmann, der ganze Betrag der Polarisation an der kleinen Fläche.

Der Einfluss der Temperatur wurde schliesslich untersucht. Unter Vernachlässigung der Potentialdifferenz zwischen heisser und kalter Schwefelsäure ergab sich, dass bei steigender Temperatur die natürliche Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Schwefelsäure abnimmt, doch waren die Erscheinungen nicht ganz regelmässig. *W. O.*

---

69. Über die Beziehungen zwischen Brechungs- und Zerstreuungsvermögen bei aromatischen Verbindungen mit gesättigten Seitenketten von Dr. Tullio Costa (Gazz. Chim. Ital. **19**, 1889. 21 S.). Gegen die bekannten von Brühl aufgestellten Regeln zur Berechnung der Molekularrefraktion hatte sich Nasini gewendet, indem er darauf hinwies, dass auch Stoffe mit geringerer Dispersion als der von jenem als Grenze angegebene Zimmtalkohol den Regeln nicht folgen, sondern grössere Molekularrefraktionen zeigen. Der Verfasser stellt sich die Aufgabe, die Frage weiter zu prüfen. Die Messung an sehr sorgfältig hergestellten Präparaten ergab:

	beob.	ber.	Diff.
Diamylbenzol	72·46	72·06	0·40
Amylthymol	70·19	69·08	1·11
Amyleugenol	71·76	70·36	1·40
Diamylresorcin	76·88	75·22	1·66
Amyl-α-naphtol	69·13	66·40	2·73
Amyl-β-naphtol	69·17	66·40	2·76

Die Zahlen beziehen sich auf die n^2-Formel und den α-Strahl des Wasserstoffs. Unter ber. stehen die nach den von Brühl angenommenen Konstanten berechneten Refraktionen. Wie man sieht, sind die beobachteten Zahlen stets grösser als die berechneten, zum Teil erheblich. Die Abweichungen gehen dem

Dispersionsvermögen, über welches die Arbeit gleichfalls die erforderlichen Messungen enthält, nicht parallel; so hat z. B. Diamylresorcin mit seiner grossen Abweichung eine geringere Dispersion, als die meisten anderen verzeichneten Stoffe. *W. O.*

---

70. Über den gegenwärtigen Stand der Theorien, welche sich auf das Brechungsvermögen organischer Verbindungen beziehen von R. Nasini (Gazz. Chim. Ital. **20,** 1890. 18 S.). Im Anschluss an die oben referierte Arbeit von T. Costa fasst der Verfasser die Gesamtheit der Ergebnisse auf dem Gebiet der Molekularrefraktion dahin zusammen, dass es nicht statthaft sei, die Molekularrefraktion einfach als eine Summe der Atomrefraktionen mit Rücksicht auf die doppelte und dreifache Bindung allein darzustellen. Vielmehr seien noch andere Ursachen vorhanden, welche Abweichungen bewirken. Er stützt diesen Ausspruch ausser auf seine und Costas Messungen noch auf die Äusserungen zahlreicher anderer Autoren. *W. O.*

---

71. Über die Dichte und die Oberflächenspannung der Lösungen von Kohlendioxyd und Stickstoffoxydul in Wasser und in Alkohol von M. Bellati und S. Lussana (Atti R. Ist. Venet. (6) **7,** 1889. 10 S.). Zunächst berechnen die Verfasser mittelst der Methode der kleinsten Quadrate die Absorptionsversuche von Bunsen neu und erhalten folgende Formeln:

CO^2 in Wasser $C = 1{\cdot}7322 - 0{\cdot}066645\,t + 0{\cdot}00123655\,t^2$
CO^2 in Alkohol $C = 4{\cdot}3289 - 0{\cdot}094204\,t + 0{\cdot}0012342\,t^2$
N^2O in Wasser $C = 1{\cdot}30224 - 0{\cdot}046184\,t + 0{\cdot}00071904\,t^2$
N^2O in Alkohol $C = 4{\cdot}19044 - 0{\cdot}074477\,t + 0{\cdot}0007857\,t^2$.

Die Dichten der für bestimmte Temperaturen gesättigten Lösungen wurden mittelst eines Senkkörpers bestimmt. Die Berechnung der Volumzunahme durch die Absorption des gleichen Volums des Gases ergab diese Grösse δ wie folgt:

CO^2 in Wasser	$t =$	10·75°	12·68°	22·17°
	$\delta =$	0·00152	0·00153	0·00156
N^2O in Wasser	$t =$	11·47°	21·15°	
	$\delta =$	0·00159	0·00166	
CO^2 in Alkohol	$t =$	10·775°	21·75°	
	$\delta =$	0·00196	0·00204	
N^2O in Alkohol	$t =$	9·95°	21·05°	
	$\delta =$	0·00200	0·00207	

Somit nimmt δ mit steigender Temperatur zu.

Die Oberflächenspannung wurde durch Tropfenzählen bestimmt. Ist n die Zahl der Tropfen und d die Dichte der Flüssigkeit, so ist das Verhältnis der Oberflächenspannung zweier Flüssigkeiten

$$\alpha = \frac{n_1 - d}{n\,d_1}.$$

Es ergab sich die Oberflächenspannung stets verändert, und zwar war
für CO^2 in Wasser $\alpha = 1{\cdot}007$ bei 12·3°
für N^2O in Wasser $\alpha = 1{\cdot}006$ bei 13·9°
für CO^2 in Alkohol $\alpha = 1{\cdot}005$ bei 13·9°
für N^2O in Alkohol $\alpha = 1{\cdot}007$ bei 11·0°. *W. O.*

---

72. Einige Untersuchungen über die Okklusion des Wasserstoffs durch Eisen und die Zähigkeit einiger Metalle, welche ein Gas absorbiert haben von M. Bellati und S. Lussana (Atti R. Ist. Venet. (6) **7**, 1889. 21 S.). Ein aus dünnem Eisenblech gebildetes Gefäss füllte sich mit Wasserstoff, wenn es als Kathode benutzt wurde; als Elektrolyt diente Natronlauge. Eine Bestimmung der absorbierten Menge ergab in anderen Versuchen etwa das doppelte Volum des Eisens an Wasserstoff. Wasserstoffhaltiges Eisen war konstant etwas fester als wasserstofffreies; das Verhältnis der Belastungen, welche die Drähte zerrissen, schwankte zwischen 1·004 und 1·050. Bei Nickel fand eine Verminderung der Zugfestigkeit statt, beim Platin wieder eine Vermehrung, Sauerstoff scheint dagegen die Festigkeit des Platins zu vermindern, doch ist das Ergebnis unsicher.

W. O.

---

73. Über die spezifischen und Umwandlungswärmen der Sulfide und Selenide des Silbers und Kupfers Ag^2S, Cu^2S, Ag^2Se, Cu^2Se von M. Bellati und S. Lussana (Atti Ist. Venet. (6) **7**, 1889. 9 S.). Durch Abkühlungs- resp. Erwärmungsversuche wurden die Temperaturen der Umwandlung festgestellt und ergaben sich für

Cu^2Se bei 110°
Ag^2Se bei 133°
Cu^2S bei 103°
Ag^2S bei 175°.

Die Wärmemessungen wurden mittelst des Eiskalorimeters gemacht und ergaben:

Cu^2Se

$$\gamma = 0{\cdot}09104 + 0{\cdot}00082114\,t - 0{\cdot}0000068853\,t^2$$
$$\gamma_1 = 0{\cdot}06084 + 0{\cdot}00022014\,t$$
$$\lambda = 5{\cdot}405.$$

Hier bedeutet γ die wahre spezifische Wärme bei t^0 vor der Umwandlung, γ_1 dieselbe nach der Umwandlung, λ die Umwandlungswärme.

Ag^2Se

$$\gamma = 0{\cdot}06836;\ \gamma_1 = 0{\cdot}06843,\ \lambda = 5{\cdot}641.$$

Cu^2S

$$\gamma = 0{\cdot}10938 + 0{\cdot}0002453\,t$$
$$\gamma_1 = 0{\cdot}16269 - 0{\cdot}0000912\,t$$
$$\lambda = 5{\cdot}630.$$

Ag^2S

$$\gamma = 0{\cdot}07177 + 0{\cdot}00006782\,t$$
$$\gamma_1 = 0{\cdot}08914$$
$$\lambda = 3{\cdot}843.$$

Auffällig ist, dass oberhalb der Umwandlung die spezifische Wärme des Schwefelkupfers mit steigender Temperatur abnimmt. *W. O.*

---

74. Über die Zusammensetzung des Dampfes aus Flüssigkeitsgemischen von A. Winkelmann (Wied. Ann. **39**, 1—15. 1890). Zur Prüfung der von M. Planck (**2**, 405. 1888) angegebenen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von Flüssigkeitsgemischen und ihrer Dämpfe wurde eine geringe Menge der Dämpfe verdichtet und mittelst des Abbeschen Refraktometers auf ihren Bre-

chungskoeffizienten untersucht, aus welchem die Zusammensetzung erschlossen werden konnte. Die Versuche bezogen sich auf Gemenge von Propylalkohol und Wasser. Die fragliche Formel von Planck lautet:

$$c_1 - c_1' = \frac{p_0 - p}{p_0},$$

wo c_1 die Konzentration des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit, c_1' die im Dampf, p den Dampfdruck der Lösung, p_0 den des reinen Lösungsmittels bedeutet. Die Gewinnung des kondensierten Dampfes zur Bestimmung seiner Zusammensetzung geschah durch Abkühlen auf — 18°, resp. — 70° und bot einige Schwierigkeiten, die aber überwunden werden konnten.

Eine Mischung mit 6·2 Prozent Propylalkohol ergab folgende Zusammensetzung des Dampfes:

Temp.	beob.	ber. (1)	ber. (2)
31·5°	52·3	66·0	64·2
40·7°	57·4	67·2	66·1
51·5°	60·8	67·7	66·7

Die unter ber. (2) sind nach einer anderen, gleichfalls von Planck gegebenen Formel

$$c_1 - c_1' = (\vartheta - \vartheta_0)\frac{7380 - 6{\cdot}531\,\vartheta_0}{\vartheta_0^2}$$

berechnet. Eine annähernde Übereinstimmung ist vorhanden, doch sind die Differenzen noch recht bedeutend. Ähnlich sind die Ergebnisse mit einer alkoholreichen Mischung. Zu bemerken ist noch, dass die Dampfdrucke nicht unmittelbar gemessen, sondern den Arbeiten Konowalows entnommen waren. *W. O.*

---

75. Brechungsexponenten normaler Salzlösungen von C. Bender (Wied. Ann. **39,** 89—96. 1890). In derselben Weise, wie der Verfasser das Valsonsche „Gesetz der Moduln" für die Dichte von Salzlösungen erweitert hat (Wied. Ann. **20,** 560. 1883) erweitert er es für die Brechungskoeffizienten. Darnach ist die Änderung, welche der Brechungskoeffizient der Vergleichslösung erfährt, wenn man auf eine andere gleich konzentrierte Salzlösung übergeht, gleich $\mu(a + b)$, wo μ die Konzentration (Grammmolekeln pro Liter) der Lösung, a und b zwei Konstanten sind, welche von dem Metall und dem Säureradikal bestimmt werden. Aus der Untersuchung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Kaliums, Natriums und Cadmiums ergiebt sich, wenn man vom Chlorkalium ausgeht, folgende Tabelle für die Moduln a und b

	α	D	β	γ
Na	2	2	2	2
$\frac{1}{2}Cd$	38	—	40	41
Br	37	38	41	43
J	111	114	123	131

Die Zahlen sind in 0·0001 Einheiten des Brechungskoeffizienten gegeben; die Überschriften α, β, γ und D beziehen sich auf die drei Wasserstofflinien und die Natriumlinie. Die Brechungskoeffizienten der Chlorkaliumlösungen sind bei 18°:

	α	D	β	γ
$\mu = 1$	1·34087	1·34278	1·34719	1·35049
2	1·34982	1·35179	1·35645	1·35994
3	1·35831	1·36029	1·36512	1·36890.

W. O.

76. Über die galvanische Polarisation von Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure bei grosser Stromdichtigkeit von F. Richarz (Wied. Ann. **39**, 67—88 und 201—235. 1890). Aus Strommessungen bei geschlossenem Kreise lässt sich kein sicherer Wert für die Polarisation finden, weil von den Voraussetzungen konstanter Maximalpolarisation und konstanten Widerstandes bei wechselnder Stromstärke und -dichte mindestens eine sich als nicht zutreffend erweist. Ob die Polarisation oder der Widerstand veränderlich ist, lässt sich aus den Versuchen zunächst nicht abnehmen. Der Verfasser diskutiert dann die möglichen Einflüsse, und kommt zu dem Ergebnis, dass jedenfalls der Widerstand an der Elektrode mit den Änderungen des Stromes sich verändern muss.

Um zu einem genauen Wert der galvanischen Polarisation zu gelangen, benutzt der Verfasser den Pendelunterbrecher von Helmholtz in der von Schiller (Pogg. Ann. **152**, 539. 1874) beschriebenen Weise. Es bleibt bei dieser Methode der Hauptstrom bis zu dem Moment der Messung geschlossen. Eine entsprechende Untersuchung liefert dem Verfasser die Formeln zur Berechnung der elektromotorischen Kräfte aus den Ausschlägen des Galvanometers. Es ergaben sich in Schwefelsäure von 40 Prozent an Platinelektroden elektromotorische Kräfte von 2·20 bis 2·28 Daniell bei der grössten angewendeten Zwischenzeit von 0·006 Sekunden. Eine Verkleinerung der Zwischenzeit führte zu etwas grösseren Werten, im Mittel etwa 2·5 Daniell bei Intensitäten von 0·001 A. des elektrolysierenden Stromes. Grössere Stromstärken bewirken einen Abfall der Polarisation, wahrscheinlich wegen Erwärmung der Elektroden. Alle höher angegebenen Werte sind als unrichtig anzusehen. *W. O.*

77. Zur Theorie von Lösungen von Ch. E. Guillaume (Journ. de Phys. **9**, 92—97. 1890). Von Helmholtz ist die Gleichung

$$Fg - Faq = A + B(1 - log\ V_h) + C(1 - log\ V_0)$$

gegeben worden, wo Fg und Faq die freien Energieen von Knallgas und Wasser, V_h und V_0 die spezifischen Volume von Wasserstoff und Sauerstoff in wässeriger Lösung und A, B, C Konstanten sind. Daraus geht hervor, dass das Wasser etwa zu $0{\cdot}26 \times 10^{-36}$ dissociiert sein muss. Vergleicht man andererseits die auf $0{\cdot}05\,\mu$ bestimmte Wirkungsweite der Molekularkräfte mit der auf $0{\cdot}0001\,\mu$ anzusetzenden Grösse der Molekeln, so findet man, dass rund 10^9 Molekeln in der Wirkungssphäre einer einzelnen sich befinden. Sind in einer Lösung weniger als der 10^9 Teil der Molekeln des Lösungsmittels an gelöster Substanz vorhanden, so ist ein entsprechender Teil des Lösungsmittels der Wirkung des letzteren gänzlich entzogen.

Nun sollen nach der Gleichung von Helmholtz auf jedes Atom Gas rund 10^{36} Atom Wasser vorhanden sein, so dass sie viel weiter voneinander entfernt sein müssten, als dass sie eine Wechselwirkung aufeinander ausüben könnten. Sie können demnach auch nicht das Gleichgewicht in der Lösung bestimmen. Somit scheint dem Verfasser die Dissociation des Wassers aus der erwähnten Formel nicht thermodynamisch bewiesen.

Der Referent möchte hinzufügen, dass in zahlreichen ähnlichen Fällen, wo die Gleichungen auf unmögliche Werte führen (so z. B. die unendlich grosse elektromotorische Kraft von Zink gegen reines Wasser, die unendliche Diffusionsgeschwindigkeit einer Lösung gegen reines Wasser u. s. w.), die Betrachtung der molekularen Dimensionen ganz sachgemässe endliche Werte ergiebt. *W. O.*

78. Zur Korrektion der Thermometerablesungen für den herausragenden Faden von E. Rimbach (Ber. **22**, 3072—3075. 1889). Auf Grund zahlreicher Versuche giebt der Verfasser für „Normalthermometer" aus Jenaer Glas, 0—100° in $^1/_{10}$ geteilt, folgende Tabelle:

$t - t^0 =$	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85
$n = 10$	4	4	5	5	5	6	6	7	8	9	10	10
20	12	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22	23
30	21	22	23	24	25	25	27	29	31	33	35	37
40	28	29	31	33	35	37	39	41	43	45	48	51
50	36	38	40	42	44	46	48	50	53	57	67	65
60	45	48	51	53	55	57	60	63	66	69	73	78
70						66	69	71	75	81	87	92
80							76	81	87	93	100	106
90								92	99	106	113	120
100									110	118	126	134

Hier bedeutet t die abgelesene Temperatur, t^0 die Temperatur der Luft, n die Anzahl der herausragenden Grade. Zwei andere Tabellen für Thermometer grösseren Umfanges müssen im Original nachgesehen werden. *W. O.*

---

79. Über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium von Cl. Winkler (Ber. **23**, 44—57. 1890). Die Karbonate der Alkalimetalle werden durch Magnesiumpulver um so energischer zu Metall reduziert, je kleiner das Atomgewicht ist. Während beim Lithiumkarbonat eine heftige Verpuffung eintritt, wird Rubidiumkarbonat erst bei stärkerem Erhitzen ruhig reduziert; Cäsiumkarbonat wird nicht reduziert, sondern, wie es scheint, in Oxyd übergeführt. Bei der „Nebengruppe" *Cu*, *Ag*, *Au* giebt Cu^2O eine mässige, Ag^2O eine heftige Reaktion, Au^2O zerfällt vor der Einwirkung des Magnesiums. *W. O.*

---

80. Spektralapparat mit automatischer Einstellung der Prismen von Dr. H. Krüss (Festschr. d. math. Ges. in Hamburg, S. 153—158. 1890). Es wird eine Einrichtung zur automatischen Einstellung der Prismen eines zusammengesetzten Spektralapparates auf das Minimum der Ablenkung beschrieben, welche vor der bisher benutzten, zuerst von Browning ausgeführten, technische Vorteile hat. Eine Wiedergabe der Beschreibung wäre ohne die begleitenden Figuren nicht verständlich. *W. O.*

---

81. Über Zwillingsbildung beim Chlorbaryum von O. Lehmann (Ztschr. f. Kryst. **17**, 269—273. 1889). Nach einer polemischen Auseinandersetzung mit O. Mügge (N. Jahrb. f. Miner. 1888, **1**, 144) erörtert der Verfasser, ob man die amorphen Stoffe als unregelmässige Anhäufungen derselben Molekeln ansehen könne, welche in regelmässiger Anordnung Krystalle geben. Er hat Krystalle von Kampher auf dem Ambos kräftig bearbeitet; da er fand, dass sie dennoch in gesättigter Lösung weiter wuchsen, also noch Krystalle waren, schliesst er, dass jene Annahme falsch sei. Doch darf wohl gefragt werden, ob eine noch so kräftige Bearbeitung auf dem Ambos eine vollständige Deformation hervorzubringen vermag. *W. O.*

---

82. Über die elektrolytische Krystallisation und die Dimorphie von Blei von O. Lehmann (Ztschr. f. Kryst. **17**, 274—279. 1889). Es wird dargelegt, wie bei den elektrolytischen Abscheidungen alle Umstände dahin wirken, dendritische Abscheidungen statt kompakter Krystalle zu begünstigen. Die wachsenden Krystalle folgen keineswegs der Richtung der dichtesten Stromlinien, sondern bilden Zickzackformen, welche sich auf die während der Abscheidung sich ändernde Beschaffenheit der Stromlinien teilweise zurückführen lässt.

Blei krystallisiert in zwei Formen, regulär und wahrscheinlich monosymmetrisch; die Bildung hängt wesentlich von der Stromdichte ab. Eine gegenseitige Aufzehrung der Formen konnte nicht beobachtet werden. *W. O.*

---

83. Die Hälfte des Wasserstoffatoms als Urelement und die Darstellung der Elemente als physikalische Gestalten auf dieser Grundlage von Isaak Ashe, Examinator in Chemie, King and Queens College of Physicians, Ireland (Britisch Assoc. Newcastle 1889. Sec. B. Dublin 1889). Der Verfasser nimmt, wie viele vor ihm, an, dass das halbe Wasserstoffatom das Urelement sei. Die Form desselben sei eine hohle Röhre. Ein Wasserstoffatom würde von zwei parallelen derartigen Röhren gebildet, die durch eine Ebene getrennt sind, „in welcher allein die Kraft thätig ist". Eine Wasserstoffmolekel besteht aus vier parallelen Röhren, die wie vier Kanten eines Würfels liegen. Fester Wasserstoff würde aus denselben vier Röhren bestehen, welche seitlich aneinander gelagert sind.

Der Verfasser geht weiter dazu über, die Formen der verschiedenen Elemente aus diesen Röhren so zu konstruieren, dass er gerade die den Atomgewichten entsprechende Zahl derselben verbraucht, und gleichzeitig die verschiedenen Eigenschaften derselben zum Ausdruck bringt. Wie zu erwarten, gelingt ihm dies auf das beste.

Was die Thatsache anlangt, dass die Atomgewichte nicht genaue Multiple von 0·5 sind, so erledigt der Verfasser diese Schwierigkeit durch den Hinweis, dass beim Aufbau der zusammengesetzten Atomgebäude ein „Zurichten" (bevelling) der Formelemente anzunehmen sei, wodurch von den relativ wenig festgehaltenen Enden der oben erwähnten Röhren Teile verloren gehen könnten.

Zur Unterstützung seiner Ansichten legt der Verfasser einen Auszug einer Arbeit von Piazzi Smyth bei (Nature, 1889, p. 584), nach welchem dieser in 6 bis 10 Jahre alten Spektralröhren fast überall Wasserstoff gefunden hat. *W. O.*

---

84. Über eine neue Form des Mischungs-Kalorimeters von Sp. U. Pickering (Phil. Mag. **29**, 247—253. 1890). Das Instrument besteht aus einem Platingefäss von oblongem Querschnitt, welches durch eine Art Flügelthür in zwei gleiche Räume geteilt wird. Diese nehmen die zu mischenden Flüssigkeiten auf, welche durch Öffnen der Thür zur Wechselwirkung gebracht werden. Der Verfasser betont die Schwierigkeiten, die Thür dicht zu machen, doch sind dieselben überwunden. Die Resultate mit diesem Apparat werden als in hohem Grade genau geschildert. *W. O.*

---

85. Neue Beobachtungen über die magnetische Drehung der Salpetersäure, der Wasserstoff- und Ammoniumverbindungen des Chlors, Broms und

Jods in Lösungen von W. H. Perkin (Chem. N. **60**, 253—254, 1889). Die magnetische Drehung der Halogenwasserstoffsäuren in wässeriger Lösung nimmt mit steigender Verdünnung zu, und ist viel grösser, als die aus organischen Verbindungen berechneten Werte, während Chlorwasserstoff in Isoamyläther normale Zahlen gab. Da eine Verbindung der Stoffe mit Wasser die Drehung vermindern müsste, sind die Ergebnisse dem Verfasser unerklärlich.

Die magnetischen Rotationen der entsprechenden Ammoniumverbindungen in wässeriger Lösung stimmen gleichfalls nicht mit den berechneten Zahlen. Sie wechseln nicht merklich mit der Verdünnung. Sie stimmen dagegen mit der Annahme, dass in den Lösungen die Wasserstoffsäuren und das Ammoniak resp. die organische Ammoniakbase unverbunden nebeneinander existieren, und der Verfasser bekennt sich daher zu ihr. Jodammonium und Diäthylaminchlorid in Alkohol scheinen ihm weniger zerfallen zu sein, ebenso Teträthylammoniumchlorid und Ammoniumnitrat in Wasser.

Gladstone bemerkt dazu, dass er bei der Untersuchung der Brechungsvermögen ähnliches beobachtet habe. Auf die Frage Ramsays, ob sich diese Erscheinungen nicht durch die elektrolytische Dissociationstheorie erklären lassen, meint Armstrong, das sei nicht der Fall, weil sonst die Lösung in Isoamyläther keine „normalen" Werte geben könnte. Vielmehr sei zu vermuten, dass in diesen Fällen, wo einwertige Elemente vorhanden seien, die Hydrate nicht wie sonst schwächer, sondern stärker drehen.

Thatsächlich sind die von Perkin beobachteten Verhältnisse in voller Übereinstimmung mit der Dissociationstheorie; die Lösung von Chlorwasserstoff in Isoamyläther ist nicht dissociiert und giebt deshalb normale Werte, und so lassen sich auch die anderen Erscheinungen erklären. Die Verhältnisse liegen hier wiederum so einfach, dass sie eigentlich garnicht verkannt werden können. *W. O.*

Bücherschau.

Gasanalytische Methoden von Dr. W. Hempel. Zweite Auflage. Braunschweig, Vieweg & Sohn. (XIII und 367 S. 1890.) Preis: ℳ 11.—.

Der für die Konstruktion zweckmässiger Apparate ungewöhnlich begabte Verfasser hat in der vorliegenden zweiten Auflage seiner „Neuen Methoden" ein vollständiges Handbuch der Gasanalyse gegeben. Sowohl der Techniker wie auch der Forscher wird dies fast durchgängig auf eigenen Arbeiten beruhende Werk stets mit grösstem Vorteil zu Rate ziehen. Denn für die Bedürfnisse des ersteren ist durch die Beschreibung schnell ausführbarer Methoden bestens gesorgt; wie weit andererseits die Genauigkeit der nach dem Verfahren des Verfassers ausgeführten wissenschaftlichen Analysen gehen kann, lässt sich aus den S. 311 und 312 mitgeteilten Luftanalysen entnehmen, wo unter anderem eine und dieselbe Luftprobe Zahlen gab, deren Abweichungen nicht mehr als 0·01 Prozent des zu bestimmenden Wertes betragen.

Somit lässt sich die neue Auflage des Hempelschen Werkes allen denjenigen, welche mit der Gasanalyse zu thun haben, dringend empfehlen. Der Referent möchte noch besonders auf die Anwendbarkeit der beschriebenen Methoden zu

Vorlesungs- und Schulexperimenten hinweisen, die der Verfasser zu behandeln keinen Anlass genommen hat. *W. O.*

Zwei Materien mit drei Fundamentalgesetzen nebst einer Theorie der Atome. Erklärungen der verschiedenen Zustände der Materien, nämlich der Atome, Aggregatformen und chemischen Verbindungen, sowie der Wärme, Elektrizität und des Magnetismus nebst einigen Anwendungen der Atomtheorie auf die Himmelskörper. Wissenschaftlich behandelt von Wilhelm Bühler, Ingenieur. Stuttgart, Kohlhammer. 1890. (62 S.) Preis: ℳ 2.—.

Trotzdem die Verlagsbuchhandlung des vorliegenden Werkchens den Rezensenten desselben ihr schwieriges Amt in entgegenkommendster Weise erleichtert, indem sie ihnen „zu beliebiger Verwendung einige Notizen für die Besprechung" beilegt, waren doch die Versprechungen des Verfassers auf dem Titel verlockend genug, um den Referenten zum Aufschneiden des Bändchens zu veranlassen. Das Ergebnis entsprach zunächst den Erwartungen, übertraf sie sogar. Denn die S. 4 gegebene Charakteristik der kinetischen Gastheorie: „Diese primitive Theorie hat den Vorteil, dass sie näheres Eingehen auf das Wesen der Atome unnötig macht und man ohne viel Kopfbrechen darauf los rechnen kann" trifft mit so köstlicher Frische eine nicht abzuleugnende Eigentümlichkeit gewisser Anhänger dieser Theorie, dass sie das beste erwarten liess.

Leider wird diese Erwartung alsbald enttäuscht. Schon S. 5 wird uns berichtet: „Ich liess eine Kupferlegierung zu Imitationsblattgold aushämmern und löste das gleiche Gewicht von ganzen Stücken der Legierung und von Goldblättern in gleichen Teilen Salpetersäure auf, und fand, dass die Temperatur der Goldblätterlösung so viel niedriger wie die der ganzen Stücke war, als der durch das Hämmern frei gewordenen Wärme entsprach." Weiter ergiebt sich die Theorie des Verfassers als aus demselben Ideenkreise stammend, wie die meisten solcher Weltkonstruktionen, deren in jedem Jahre einige erscheinen. Der fragliche Ideenkreis ist der der mechanischen Konstruktion der Materie aus ponderabler Substanz und Äther. Die materiellen Teilchen sollen sich anziehen, und ebenso diese und der Äther, und zwar erstere in der umgekehrten zweiten, die letzteren in der umgekehrten vierten Potenz der Entfernung; die Ätherteilchen sollen sich nach demselben Gesetz abstossen.

Die Durchführung dieser Vorstellungen ist nicht genügend. Der Verfasser rechnet mit nicht geringerer Kühnheit „drauf los", wie die von ihm getadelten Kinetiker. Wenn er (S. 18) bei der Integration über einen kugelförmigen Raum Schwierigkeiten findet, den für einen Elementarkegel geltenden Ausdruck zu integrieren, so integriert er ohne Zögern statt desselben den Ausdruck für einen Elementarcylinder, und erhält dadurch „Resultate, welche für den Zweck richtig genug sind". Ja freilich.

Auch dies Büchlein ist demnach in die ziemlich grosse Kategorie von Schriften einzureihen, deren Verfasser sich die Dinge leichter gedacht haben als sie sind. Tragen sie auch als wilde Schösslinge an dem Baum der Wissenschaft keine geniessbare Frucht, so darf man sie doch als ein Zeichen des nimmer rastenden Forschungstriebes der Menschheit nicht mit Abneigung ansehen. Und einiges Anregende, selbst Wahre findet man auch in ihnen. *W. O.*

Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten.

Von

W. Hecht, M. Conrad und **C. Brückner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.

Vierte Abhandlung.

Über den Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung.

(Mit 4 Holzschnitten.)

Einleitung.

Auf Grund zahlreicher Versuche über den Einfluss der Verdünnung auf die elektrische Leitfähigkeit von Säuren und Basen kam W. Ostwald zu dem Schlusse, dass die Verdünnungen, bei welchen die Zahlenwerte für die molekulare Leitfähigkeit und die damit korrespondierende Reaktionsfähigkeit gleich sind, stets in demselben Verhältnisse stehen. Da dieses Gesetz für die Elektrolyte allgemeine Gültigkeit besitzt, so war es von Interesse zu untersuchen, ob dasselbe auch auf nichtleitende Körper, wie Alkylhaloide und Metallalkylate, ausgedehnt werden darf. Nach den bisher von uns veröffentlichten Resultaten hatte es den Anschein, als ob überhaupt die Verdünnung auf die Geschwindigkeit des Verlaufes der Ätherbildung von keinem besonderen Einflusse sei. Wir haben dargethan, dass bei gleicher Menge Alkylatlösung durch eine innerhalb gewisser Grenzen gehaltene Änderung der aktiven Mengen der Alkylhaloide die Affinitätskonstante nicht irritiert wird. Es wurde ferner der experimentelle Beweis erbracht, dass man einen beliebigen Moment nach der Mischung der zur Ätherbildung erforderlichen Ingredienzien als Ausgangspunkt zur Bestimmung dieser Konstante wählen kann, d. h. dass die Geschwindigkeit der Ätherbildung unabhängig davon ist, ob in dem gleichen Volumen sich beispielsweise noch $\frac{4}{5}$ oder $\frac{1}{5}$ der ursprünglich vorhandenen aktiven Massen befinden. Aus den im folgenden beschriebenen Versuchen ergiebt sich aber gleichwohl, dass die Affinitätskonstanten sich ändern resp. grösser werden, wenn die aktiven Massen von vornherein zum Beispiel auf das doppelte oder

fünffache Volumen mit Alkohol verdünnt werden, demnach das früher in Bezug auf Metallalkylat halbnormale Reaktionsgemisch jetzt $\frac{1}{4}$- oder $\frac{1}{10}$-normal ist. Bei einer solchen Verdünnung sind zwar die Verhältnisse etwas anders gelagert als in dem anderen Falle, bei dem die ursprünglich halbnormale Lösung erst durch die bis zu einem gewissen Grade fortgeschrittene Ätherbildung $\frac{1}{4}$- oder $\frac{1}{10}$-normal wird, da hierbei ausser den Ingredienzen auch noch die Produkte der Umsetzung vorhanden sind.

Es könnte also gerade durch diese die Reaktion so beeinflusst werden, dass trotz der durch die fortschreitende Ätherbildung bedingten Verdünnung der Affinitätskoeffizient stets derselbe bleibt.

Um zu sehen, ob ein Zusatz von Äther oder Jodnatrium die Reaktionsgeschwindigkeit verändert, stellten wir folgende Versuche an:

Versuch I.

Reaktionsgemisch { 30 ccm einfach normales Natriumäthylat
30 ccm einer 3 ccm Äther enthaltenden doppeltnormalen Äthyljodidlösung.

Temperatur 30°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	22·07	47·07	—
20	18·25	43·25	0·005273
40	15·40	40·40	0·005180
60	13·10	38·10	0·005169

Mittel: $k^{(30)} = 0{\cdot}005207$
Mittel aus Versuch 10 $= 0{\cdot}005129$

Versuch II.

Reaktionsgemisch { 30 ccm einfach normales Natriumäthylat
30 ccm einer 15 ccm Äther enthaltenden vierfach normalen Äthyljodidlösung.

Temperatur 0°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	$B'-x'$	$= \frac{1}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·03	99·03	—
360	20·12	95·12	0·0001268
480	19·00	94·00	0·0001265
1320	13·00	88·00	0·0001253

Mittel: $k^{(0)} = 0{\cdot}0001262$
Mittel aus Versuch 6 $= 0{\cdot}0001103$

Versuch III.

Reaktionsgemisch { 30 ccm einfach normales Natriumäthylat
30 ccm einer 0·6 g Jodnatrium enthaltenden einfach normalen Methyljodidlösung.

Temperatur 18°.

Zeit ϑ'	$A'-x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A'-x'}$
0	29·59	0·00	—
12	17·92	2·67	0·01507
30	15·07	5·52	0·01482
50	12·82	7·76	0·01469

Mittel: $k_{(18)} = 0{\cdot}01486$

Mittel aus Versuch 4 = 0·01510

Aus den gewonnenen Zahlen erhellt deutlich, dass diejenigen Mengen von Äther oder Jodnatrium, die bei unseren bisherigen Versuchen nach Verlauf der halben Umsetzung entstanden sind, keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben und nicht die Ursache sein können, dass die Koeffizienten innerhalb einer Versuchsreihe trotz zunehmender Verdünnung konstant bleiben.

Berechnung der Affinitätskoeffizienten.

Die zum Studium des Einflusses der Konzentration auf die Geschwindigkeitskonstante vorgenommenen Verdünnungen wurden fast ausschliesslich so gewählt, dass der Inhalt eines Reaktionsgläschens vor Beginn der Ätherbildung durch 25 ccm $\frac{1}{5}$-Normalsalzsäure neutralisiert werden konnte. Stellt nun m . 10 ccm das bei jeder Titration neutralisierte Volumen des Reaktionsgemisches vor und ist 10 ccm die wie früher zu grunde gelegte Volumeinheit, so müssen die in der bisherigen Weise berechneten Koeffizienten bei ungeändertem Gebrauch der Titrationsresultate mit m multipliziert, d. h. an Stelle der Formeln:

$$k = \frac{1}{(n-1)\,\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right] \quad \text{und} \quad k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{\vartheta'}\,\frac{x'}{A'-x'}$$

müssen resp. gesetzt werden:

$$k = \frac{m}{(n-1)\,\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right] \quad \text{und} \quad k = m\,\frac{A}{A'}\,\frac{1}{\vartheta'}\,\frac{x'}{A'-x'}.$$ [1])

[1]) Zur Erklärung der Notwendigkeit dieser Multiplikation, sowie auch im übrigen vergl. diese Zeitschr. **3**, 459 und 460.

Die Zahlen m und n sind vorwiegend grösser als 1, nur in einigen Versuchen bedeuten dieselben echte Brüche. So ist z. B. im Versuch 86 und 87 $m = \frac{1}{2}$; denn es konnten hier 10 ccm der Mischung im Beginne der Ätherbildung nur durch 50 ccm $\frac{N}{10}$-Salzsäure, also 5 ccm $= \frac{1}{2} . 10$ ccm durch 25 ccm $\frac{N}{10}$-Salzsäure neutralisiert werden. Ferner ist im Versuch 107 $n = \frac{3}{4}$; man verwandelt in diesem Falle die entsprechende Zersetzungsgleichung in:

$$k = \frac{m}{(1-n)\,\vartheta'}\left[l\frac{A'-x'}{B'-x'} - l\frac{A'}{B'}\right].$$

In unseren Versuchen schwankt also die Grösse m zwischen $\frac{1}{2}$ und 40, d. h. die Reaktionsflüssigkeit ist in Bezug auf das Metallalkylat einfach normal bis zu $\frac{1}{2 \cdot 40} = \frac{1}{80}$-normal. Nehmen wir die Konzentration, bei welcher das Metallalkylat normal ist, als Masseinheit für den Verdünnungszustand, so finden sich Verdünnungsgrade von $v = 1$ bis $v = 80$.

Nachdem auf diese Weise ein Mass für die Konzentration gewonnen, wird es im folgenden unser Bestreben sein, die letzteren Masszahlen mit den die Geschwindigkeitskonstanten repräsentierenden Zahlen in Beziehung zu bringen, d. h. ein sogenanntes Verdünnungsgesetz aufzustellen.

Zur Erreichung dieses Zieles haben wir untersucht und veröffentlichen an erster Stelle in vorliegender Abhandlung:

I. Einwirkung von Methyljodid auf Natriumäthylat bei den Verdünnungsgraden $v = 1$; 2; 5; 10; 20; 40; 80 und bei den Temperaturen $t = 0°$; 12°; 18°; 24°.

II. Einwirkung von Äthyljodid auf Natriumäthylat für $v = 1$; 2; 5; 10; 20 und $t = 24°$; 30°.

III. Einwirkung von Propyljodid auf Natriumäthylat für $v = 2$; 4; 10 und $t = 36°$.

IV. Einwirkung von Oktyljodid auf Natriumäthylat für $v = 2$; 4; 10 und $t = 36°$.

V. Einwirkung von Cetyljodid auf Natriumäthylat für $v = 4$; 10 und $t = 36°$.

VI. Einwirkung von Äthylbromid auf Natriumäthylat für $v = 2$; 10 und $t = 30°$.

VII. Einwirkung von Äthylbromid auf Kaliumäthylat für $v = 2$; 10 und $t = 30°$.

I. Einwirkung von Methyljodid auf Natriumäthylat.

a) Versuche über den Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeitskonstante.

Versuch 86.

Reaktionsgemisch { 50 ccm zweifach normales Natriumäthylat
50 ccm zweifach normales Methyljodid.

Temperatur 0°. Verdünnung $v = 1$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{2\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	39·84	0·00	—
120	30·95	8·89	0·001502
240	25·52	14·32	0·001474
360	21·75	18·09	0·001453
0	39·50	0·00	—
280	24·05	15·45	0·001452
360	21·25	18·25	0·001510

Mittel: $k_1^{(0)} = 0{\cdot}001479$

Versuch 87.

Reaktionsgemisch { 30 ccm zweifach normales Natriumäthylat
30 ccm zweifach normales Methyljodid.

Temperatur 24°. Verdünnung $v = 1$.

Mittelwert: $k_1^{(24)} = 0{\cdot}002756$.

Die betreffenden Aufzeichnungen gingen uns leider verloren; wir beziehen uns daher auf den in unseren Notizen befindlichen obigen Mittelwert.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

$v = 1$.

Temperaturgesetz: $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} \cdot 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
0°	0·001479	0·001492	+ 0·88
24°	0·02756	0·02731	— 0·88

Mittelwert für Temperaturen 0° bis 24° und Verdünnung $v = 2$.
(Confer diese Zeitschr. **4**, 278 und 279, Versuche 1—5).

$k_2^{(0)} = 0{\cdot}001714$
$k_2^{(6)} = 0{\cdot}003545$
$k_2^{(12)} = 0{\cdot}007332$
$k_2^{(18)} = 0{\cdot}01516$
$k_2^{(24)} = 0{\cdot}03136$

Versuch 88.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat, 30 ccm normales Methyljodid, 90 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 24°. Verdünnung $v = 5$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{2.5}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	21·00	0·00	—
20	16·95	4·05	0·03556
40	14·10	6·90	0·03641
60	12·20	8·80	0·03577

Mittel: $k_{5(24)} = 0{\cdot}03591$

Versuch 89.

Reaktionsgemisch { 25 ccm normales Natriumäthylat, 25 ccm zweifach normales Methyljodid, 200 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 0°. Verdünnung $v = 10$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{5}{\vartheta'} \left[l \frac{B' - x'}{A' - x'} - l \frac{B'}{A'} \right]$
0	23·20	48·20	—
300	18·58	43·58	0·002019
480	16·42	41·42	0·002019

Mittel: $k_{10(0)} = 0{\cdot}002019$

Versuch 89a.

Reaktionsgemisch { 25 ccm normales Natriumäthylat, 25 ccm zweifach normales Methyljodid, 200 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 0°. Verdünnung $v = 10$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{5}{\vartheta'} \left[l \frac{B' - x'}{A' - x'} - l \frac{B'}{A'} \right]$
0	23·42	48·42	—
240	19·65	44·65	0·001967
420	17·33	42·33	0·001987

Mittel: $k_{10(0)} = 0{\cdot}001977$

Versuch 90.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat
30 ccm zweifach normales Methyljodid
240 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 18°. Verdünnung $v = 10$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{5}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	19·80	44·80	—
40	15·20	40·20	0·01951
60	13·44	38·44	0·01953

Mittel: $k_{10(^{18})} = 0{\cdot}01952$

Versuch 91.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat
30 ccm normales Methyljodid
240 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 24°. Verdünnung $v = 10$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{5}{\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$
0	20·24	0·00	—
50	15·45	4·79	0·03829
80	13·30	6·94	0·04028
100	12·43	7·81	0·03881

Mittel: $k_{10(^{24})} = 0{\cdot}03913$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

$v = 10$.

Temperaturgesetz $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} \cdot 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$	$\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}} \cdot 100$
0°	0·001998[1])	0·002172	—
18°	0·01952	0·01922	−1·56
24°	0·03913	0·03975	+1·56

[1]) Nicht in Berechnung gezogen.

Versuch 92.

Reaktionsgemisch { 40 ccm normales Natriumäthylat
40 ccm vierfach normales Methyljodid
720 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 0°. Verdünnung $v = 20$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{10}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	21·57	96·57	—
320	16·64	91·64	0·002158
460	14·84	89·84	0·002189

Mittel: $k_{20(^0)} = 0{\cdot}002174$

Versuch 93.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat
30 ccm vierfach normales Methyljodid
540 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 12°. Verdünnung $v = 20$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{10}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	21·40	96·40	—
60	17·07	92·07	0·01000
100	14·69	89·69	0·01013
140	12·76	87·76	0·01007

Mittel: $k_{20(^{12})} = 0{\cdot}01007$

Versuch 94.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat
30 ccm zweifach normales Methyljodid
540 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 24°. Verdünnung $v = 20$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{10}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	20·58	45·58	—
25	17·02	42·02	0·04347
50	14·25	39·25	0·04361
80	11·72	36·72	0·04357

Mittel: $k_{20(^{24})} = 0{\cdot}04348$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

$v = 20$.

Temperaturgesetz: $x^{(t)} = x^{(0)}\, 10^{0.0526\, t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $x^{(t)}$	$\frac{x^{(t)} - k^{(t)}}{x^{(t)}} \cdot 100$
0°	0·002174[1])	0·002363	
12°	0·01007	0·01011	+ 0·40
24°	0·04348	0·04325	— 0·53

Versuch 95.

Reaktionsgemisch { 25 ccm normales Natriumäthylat; 25 ccm vierfach normales Methyljodid; 950 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 18°. Verdünnung $v = 40$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{20}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$ (k)
0	21·27	96·27	—
50	17·10	92·10	0·02321
100	13·86	88·86	0·02321

Mittel: $k_{40}^{(18)} = 0{\cdot}02321$

Versuch 96.

Reaktionsgemisch { 25 ccm normales Natriumäthylat; 25 ccm vierfach normales Methyljodid; 950 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 24°. Verdünnung $v = 40$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{20}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$ (k)
0	19·20	94·20	—
30	14·81	89·81	0·04702
50	12·49	87·49	0·04746

Mittel: $k_{40}^{(24)} = 0{\cdot}04724$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

$v = 40$.

Temperaturgesetz $x^{(t)} = x^{(0)}\, 10^{0.0526\, t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $x^{(t)}$	$\frac{x^{(t)} - k^{(t)}}{x^{(t)}} \cdot 100$
18°	0·02321	0·02302	— 0·83
24°	0·04724	0·04761	+ 0·80

[1]) Nicht in Berechnung gezogen.

Versuch 97.

Reaktionsgemisch { 25 ccm normales Natriumäthylat
25 ccm vierfach normales Methyljodid
1950 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 24°. Verdünnung $v = 80$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{40}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	20·00	95·00	—
40	16·55	91·55	0·05082
100	12·53	87·53	0·05144

Mittel: $k_{80}^{(24)} = 0{\cdot}05113$

b) Entwicklung des Verdünnungsgesetzes.

Vorstehende Tabellen geben ein Bild der Abhängigkeit der Werte der Geschwindigkeitskonstanten von der Verdünnung. Die einzelnen Konzentrationen in Bezug auf das Metallalkylat sind so gewählt, dass die Abhängigkeit leicht übersehen werden kann. Es lässt sich erkennen, dass den Affinitätsgrössen jedesmal sehr nahe derselbe Betrag zuzufügen ist, so oft die Verdünnung in demselben Verhältnis wächst. So entspricht bei der Temperatur 24° einer Zunahme der Affinitätskonstanten um 0·00382 eine Verdünnungsänderung im Verhältnis von $v = 1$ zu $v = 2$; während wiederum 0·00384 und $v = 5$ zu $v = 10$ u. s. w. zusammengehörige Beträge bedeuten. Demnach korrespondieren mit den einer arithmetischen Zahlenreihe nahekommenden Werten der Reaktionskoeffizienten die eine geometrische Reihe bildenden Masszahlen der Verdünnungen, und zwar ist eine derartige Korrespondenz nicht nur beschränkt auf die Temperatur 24°, sondern sie zeigt sich in analoger Weise auch bei den Temperaturen 18° und 12°. — Da die Logarithmen der Zahlen einer geometrischen Reihe eine arithmetische Reihe bilden, so gesellt sich zu der angenäherten arithmetischen Progression der Geschwindigkeitskonstanten eine Zahlenfolge von derselben Eigenschaft, entstanden aus den Logarithmen der Verdünnungsmasszahlen. Oder mit anderen Worten: Die Zunahme der Koeffizienten $\Delta k_v^{(t)}$ ist (näherungsweise) proportional der Zunahme der Logarithmen der Verdünnungszahlen $\Delta \log v$, d. h. es ist annähernd für die oben genannten Temperaturen:

$$\Delta k_v^{(t)} = \alpha^{(t)} \Delta \log v,$$

wobei $\alpha^{(t)}$ eine vom Alkylat abhängige Konstante ist.

Sind nun $k_1^{(t)}$ und $\log 1$ zusammengehörige Werte, ist also die Ge-

schwindigkeitskonstante bei der Verdünnung 1 und der Temperatur t mit $k_1^{(t)}$ bezeichnet, so entspringt aus obiger Gleichung die folgende:

$$k_v^{(t)} - k_1^{(t)} = \alpha^{(t)} (log\, v - log\, 1),$$

d. h.

$$k_v^{(t)} = k_1^{(t)} + \alpha^{(t)} log\, v.$$

Nachdem wir uns überzeugt haben, dass es wenigstens näherungsweise möglich sein muss, den Zusammenhang zwischen Koeffizienten und Verdünnungsmasszahlen durch eine Gleichung obiger Gestalt zu versinnbildlichen, untersuchen wir im folgenden, ob eine solche Formel die rechnerische Verknüpfung zwischen diesen Grössen auch innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler darzustellen vermag. — Die den Versuchen beigegebenen Tabellen belehren uns, dass das Temperaturgesetz $\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} . 10^{at}$ innerhalb 12° bis 24° bei allen Konzentrationen seine Gültigkeit sicher behauptet. Wenn demnach obiges Verdünnungsgesetz bei einer Temperatur die Beziehung zwischen den mehrfach genannten Grössen wiederspiegelt, so ist dasselbe — innerhalb der Grenzen der Gültigkeit des Temperaturgesetzes — notwendig bei jeder beliebigen Temperatur der Fall. Es stimmt diese Bemerkung mit einer Erscheinung überein, welche uns sich offenbart in den Zahlen der untenstehenden Tabelle. Die bezüglichen Differenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen stehen ersichtlich in der (angenäherten) Beziehung

$$\Delta\varkappa^{(t)} = \Delta\varkappa^{(0)} . 10^{at}.$$

Tabelle der Differenzwerte.

Temperatur t	Verdünnung v	Beobachteter Mittelwert $k_v^{(t)}$	$\Delta k_v^{(t)} = k_{2v}^{(t)} - k_v^{(t)}$	$\Delta k_v^{(t)} = k_{4v}^{(t)} - k_v^{(t)}$	$\Delta k_v^{(t)} = k_{5v}^{(t)} - k_v^{(t)}$	$\Delta k_v^{(t)} = k_{10v}^{(t)} - k_v^{(t)}$	$\Delta k_v^{(t)} = k_{20v}^{(t)} - k_v^{(t)}$
12°	2	0·007348					
12°	20	0·01007				0·002622	
18°	2	0·01510			0·00412		
18°	10	0·01922		0·00399			0·00811
18°	40	0·02321					
24°	1	0·02756					
24°	2	0·03138	0·00382		0·00835	0·01219	
24°	5	0·03591					0·01592
24°	10	0·03975	0·00384	0·00757	0·00837	0·01210	
24°	20	0·04348	0·00373	0·00749			0·01686
24°	40	0·04724	0·00376	0·00765			
24°	80	0·05113	0·00389				
		Mittel:	0·00381	0·00757	0·00836	0·01215	0·01639

Man findet z. B.:

$$k_{20}^{(12)} - k_2^{(12)} = 0{\cdot}002622,$$

während

$$k_{10}^{(24)} - k_1^{(24)} = 0{\cdot}01219 \quad \text{und} \quad \frac{k_{10}^{(24)} - k_1^{(24)}}{10^{12a}} = 0{\cdot}002850,$$

$$k_{20}^{(24)} - k_2^{(24)} = 0{\cdot}01210 \quad \text{und} \quad \frac{k_{20}^{(24)} - k_2^{(24)}}{10^{12a}} = 0{\cdot}002828$$

ist. Ähnliches ergiebt ein Vergleich von Differenzwerten bei 18° und 24°. Dieselben sind aber $\alpha^{(t)} \log v$; somit ist auch näherungsweise $\alpha^{(t)} = \alpha^{(0)} . 10^{at}$.

Würde man nun auf irgend eine Weise die Geschwindigkeitskoeffizienten bei einer Temperatur (etwa bei 24°) untereinander ausgleichen, bezw. $k_1^{(t)}$ und $\alpha^{(t)}$ aus der Funktion $k_v^{(t)} = k_1^{(t)} + \alpha^{(t)} \log v$ berechnen, so würde sich das Verhältnis $\frac{\alpha^{(t)}}{k_1^{(t)}}$ bei sämtlichen Temperaturen als der (annähernd) gleiche Werte ergeben. Um diesen Quotienten möglichst genau zu erhalten, wollen wir die sämtlichen Koeffizienten bei allen Verdünnungen und den Temperaturen 12°, 18°, 24° gegeneinander ausgleichen. In dieser Absicht reduzieren wir die Geschwindigkeitskonstanten mit Hülfe der Funktion $k^{(t)} = k^{(t')} . 10^{a(t-t')}$ auf eine gemeinsame Temperatur. Bestimmen wir alsdann $\varkappa^{(t)}$ und $\alpha^{(t)}$ so, dass die Summe der Fehlerquadrate, d. h. dass

$$M = \Sigma [k^{(t')} . 10^{a(t-t')} - \varkappa_1^{(t)} - \alpha^{(t)} \log v]^2$$

seinen kleinsten Wert erhält, so kommt man durch partielles Differenzieren zu den beiden Gleichungen:

$$\frac{\partial M}{\partial \varkappa_1^{(t)}} = \Sigma [k_v^{(t')} . 10^{a(t-t')} - \varkappa_1^{(t)} - \alpha^{(t)} \log v] = 0$$

$$\frac{\partial M}{\partial \alpha^{(t)}} = \Sigma [(k_v^{(t')} . 10^{a(t-t')} - \varkappa_1^{(t)} - \alpha^{(t)} \log v) \log v] = 0.$$

Diese Bedingungsgleichungen für $\varkappa_1^{(t)}$ und $\alpha^{(t)}$ lassen sich überführen in:

$$\varkappa_1^{(t)} n + \alpha^{(t)} \Sigma (\log v) = \Sigma (k_v^{(t')} 10^{a(t-t')})$$

$$\varkappa_1^{(t)} . \Sigma \log v + \alpha^{(t)} \Sigma (\log v)^2 = \Sigma (k_v^{(t')} . 10^{a(t-t')} \log v)$$

(n Anzahl der Beobachtungen).

Anm. Unsere Berechnungsmethode kommt sehr nahe der gleich, in welcher als Ausgleichsprinzip die Bedingung gestellt ist, dass die Summe der Quadrate der Fehlerprozente — Fehler, die wohl bei allen Versuchen als gleich wahrscheinlich angenommen werden können — oder dass

$$Q = \Sigma \left[\frac{k_v^{(t)} - k_1^{(0)} . 10^{at} - \alpha^{(0)} . 10^{at} \log v}{k_v^{(t)}} \right]^2$$

ein Minimum werde. Die Bestimmung für $\varkappa_1^{(0)}$ und $\alpha^{(0)}$ dieser Forderung gemäss würde bedeutend mehr Arbeit benötigen, denn dieselbe erheischt nach partiellem Differenzieren und Ordnen der erhaltenen Gleichungen die Lösung des Systems:

$$\varkappa_1^{(0)} \Sigma\left(\frac{10^{at}}{k_v^{(t)}}\right)^2 + \alpha^{(0)} \Sigma\left[\left(\frac{10^{at}}{k_v^{(t)}}\right)^2 log\, v\right] = \Sigma\left(\frac{10^{at}}{k_v^{(t)}}\right)$$

$$\varkappa_1^{(0)} \Sigma\left[\left(\frac{10^{at}}{k_v^{(t)}}\right)^2 log\, v\right] + \alpha^{(0)} \Sigma\left(\frac{10^{at}}{k_v^{(t)}} log\, v\right)^2 = \Sigma\left(\frac{10^{at}}{k_v^{(t)}} log\, v\right).$$

Für unsere Versuche ist wohl $t = 24$ bei der Berechnung am bequemsten; da wir jedoch zur Herstellung früherer Tabellen alle $k_v^{(t)}$ auf $k_v^{(0)} = \frac{k_v^{(t)}}{10^{at}}$ reduziert haben, so wollen wir $t = 0$ bei der Berechnung zu grunde legen. Die Lösung der Gleichungen führt zu den Werten:

$$\varkappa_1^{(0)} = 0{\cdot}001497 \quad \text{und} \quad \alpha^{(0)} = 0{\cdot}0006806.$$

Demnach lautet das gemeinsame Temperatur- und Verdünnungsgesetz:

$$\varkappa_v^{(t)} = (0{\cdot}001497 + 0{\cdot}0006806\, log\, v) \,.\, 10^{0{\cdot}0526\, t}$$
$$= 0{\cdot}001497 \,.\, 10^{0{\cdot}0526\, t} (1 + 0{\cdot}4546\, log\, v).$$

Dasselbe lässt zu jedem t und v das zugehörige $\varkappa_v^{(t)}$ berechnen.

Zum Beweis, dass dieses gemeinsame Gesetz unsere sämtlichen Beobachtungsresultate rechnerisch verbindet und zwar innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, wollen wir nun in einer Tabelle einen Vergleich zwischen Beobachtung und Berechnung anstellen.

Gemeinsames Temperatur- und Verdünnungsgesetz.

$$\varkappa_v^{(t)} = [0{\cdot}001497 + 0{\cdot}0006806\, log\, v] \,.\, 10^{0.0526\, t},$$
$$\varkappa_v^{(t)} = 0{\cdot}001497\, (1 + 0{\cdot}4546\, log\, v) \,.\, 10^{0.0526\, t}.$$

Temperatur t	Verdünnung v	Beobachteter Mittelwert $k_v^{(t)}$	Berechneter Wert $\varkappa_v^{(t)}$	Differenz in Prozenten der Berechnung
12°	2	0·007348	0·007280	− 0·94
12°	20	0·01007	0·01019	+ 1·18
18°	2	0·01510	0·01506	− 0·27
18°	10	0·01922	0·01926	+ 0·21
18°	40	0·02321	0·02289	− 1·40
24°	1	0·02756	0·02739	− 0·62
24°	2	0·03138	0·03114	− 0·77
24°	5	0·03591	0·03610	+ 0·53
24°	10	0·03975	0·03984	+ 0·23
24°	20	0·04348	0·04359	+ 0·25
24°	40	0·04724	0·04734	+ 0·21
24°	80	0·05113	0·05109	− 0·08

Um noch zu ersehen, ob das eben erörterte Gesetz auch bei einer niederen Temperatur die Gültigkeit nicht verliert, haben wir bei 0° einige Versuche angestellt.

Gemeinsames Temperatur- und Verdünnungsgesetz bei 0°.

$$\varkappa_v^{(t)} = [0{\cdot}001497 + 0{\cdot}0006806\ log\ v] \,.\, 10^{0{\cdot}0526\ t}.$$

$$\varkappa_v^{(t)} = 0{\cdot}001497\ [1 + 0{\cdot}4546\ log\ v] \,.\, 10^{0{\cdot}0526\ t}.$$

Verdünnung v	Beobachteter Mittelwert $k_v^{(0)}$	Berechneter Wert $\varkappa_v^{(0)}$	Differenz in Prozenten der Berechnung $100\,\frac{\varkappa_v - k_v}{k_{(v)}^{(0)}}$
1	0·001476	0·001497	+ 1·4
2	0·001713	0·001702	− 0·7
10	0·002019	0·002103	+ 4·4
20	0·002174	0·002308	+ 5·8

Die Abweichungen gehen bei fortschreitender Verdünnung allerdings über die Grenzen der Beobachtungsfehler hinaus. Bei $v = 10$ dürfte jedoch die annähernde Gültigkeit des Gesetzes noch anerkannt werden.

II. Einwirkung von Äthyljodid auf Natriumäthylat.

a) Versuche über den Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeitskonstante.

Versuch 98.

Reaktionsgemisch { 30 ccm zweifach normales Natriumäthylat
30 ccm zweifach normales Äthyljodid.

Temperatur 24°. Verdünnung $v = 1$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{1}{2\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	46·84	0·00	—
40	40·22	6·62	0·002197
60	37·72	9·12	0·002151
80	35·46	11·38	0·002141

Mittel: $k_{1(24)} = 0{\cdot}002163$

Mittelwert für Temperatur $t = 24°$ und Verdünnung $v = 2$
(Confer diese Zeitschr. 4, 282)

$$k_2^{(24)} = 0{\cdot}002473.$$

Versuch 99.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat
30 ccm vierfach normales Äthyljodid
90 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 24°. Verdünnung $v = 5$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{2{,}5}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·50	98·50	—
40	19·45	94·45	0·003070
60	17·80	92·80	0·003035

Mittel: $k_5^{(24)} = 0{\cdot}003052$

Versuch 100.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat
30 ccm zweifach normales Äthyljodid
240 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 24°. Verdünnung $v = 10$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{5}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·65	48·65	—
110	20·52	45·52	0·003423
270	16·97	41·97	0·003407
310	16·18	41·18	0·003432

Mittel: $k_{10}^{(24)} = 0{\cdot}003421$

Versuch 101.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat
30 ccm sechsfach normales Äthyljodid
540 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 24°. Verdünnung $v = 20$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{10}{5\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·60	148·60	—
100	18·87	143·87	0·003816
140	17·30	142·30	0·003827
270	13·15	148·15	0·003793

Mittel: $k_{20}^{(24)} = 0{\cdot}003812$

Mittelwert für Temperatur $t = 30$ und Verdünnung $v = 2$.
(Confer diese Zeitschr. 4, 282, Versuch 10 und 10a)

$k_2^{(30)} = 0{\cdot}005136$.

Versuch 102.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat; 30 ccm dreifach normales Äthyljodid; 180 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 30°. Verdünnung $v = 10$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{5}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·40	73·40	—
50	19·20	69·20	0·006942
100	15·90	65·90	0·006966
150	13·18	63·18	0·007070

Mittel: $k_{10}^{(30)} = 0{\cdot}006993$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $x^{(t)}$	$\frac{x^{(t)} - k^{(t)}}{x^{(t)}} \cdot 100$
24°	0·003421	0·003401	— 0·59
30°	0·006993	0·007034	+ 0·58

Tabelle der Differenzwerte.

Temperatur t	Verdünnung v	Beobachteter Mittelwert $k_v^{(t)}$	$\Delta k_v^{(t)} = k_{2v}^{(t)} - k_v^{(t)}$	$\Delta k_v^{(t)} = k_{4v}^{(t)} - k_v^{(t)}$	$\Delta k_v^{(t)} = k_{5v}^{(t)} - k_v^{(t)}$	$\Delta k_v^{(t)} = k_{10v}^{(t)} - k_v^{(t)}$	$\Delta k_v^{(t)} = k_{20v}^{(t)} - k_v^{(t)}$	$\Delta k_v^t = k_{5v} - k_{2v}$
24°	1	0·002163						
			0·000310					
24°	2	0·002473			0·000890			
					0·000948	0·001258		0·000580
24°	5	0·003053	0·000368				0·001649	
				0·000759				
24°	10	0·003421	0·000391			0·001339		
24°	20	0·003812						
		Mittel:	0·000356	0·000759	0·000919	0·001298	0·001649	0·000580
30°	2	0·005136						
					0·001851			
30°	10	0·006993						

b) Entwicklung des Verdünnungsgesetzes.

Die Tabelle über die Differenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten bei Änderung der Konzentration im bestimmten Verhältnis zeigt, dass bei der Einwirkung von Äthyljodid auf Natriumäthylat ein ähnliches Verdünnungsgesetz sich erwarten lässt. Reduziert man demnach alle

Affinitätskonstanten auf dieselbe Temperatur etwa 24°, so kann man den weiteren Entwicklungen die Gleichung zu grunde legen:

$$\varkappa_v^{(t)} = \varkappa_1^{(t)} + \alpha^{(t)} \log v = \varkappa_1^{(t)} (1 + \lambda \log v)$$

$$\left(\lambda = \frac{\alpha^{(t)}}{\varkappa_1^{(t)}}\right).$$

Zur Berechnung der Werte $\varkappa$ gebraucht man bequemerweise dasselbe Ausgleichsprinzip wie bei Methyljodid. Es findet sich:

$$\varkappa_1^{(24)} = 0{\cdot}002124 \quad \text{und} \quad \alpha^{(24)} = 0{\cdot}001287,$$

demnach $$\lambda = 0{\cdot}6058.$$

Berechnen wir aus $\varkappa_1^{(24)}$ den Wert $\varkappa_1^{(0)} = \frac{\varkappa_1^{(24)}}{10^{24\,a}}$, so lässt sich unser bisheriges Resultat zusammenfassen in das:

Gemeinsame Temperatur- und Verdünnungsgesetz

$$\varkappa_v^{(t)} = [0{\cdot}0001165 + 0{\cdot}00007031 \log v] . 10^{0{\cdot}0526\,t}$$

$$\varkappa_v^{(t)} = 0{\cdot}0001165 (1 + 0{\cdot}6058 \log v) . 10^{0{\cdot}0526\,t} .$$

($t \geqq 12$. Confer diese Zeitschr. **4**, 283).

Temperatur t	Verdünnung v	Beobachteter Mittelwert $k_v^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa_v^{(t)}$	Differenz in Prozenten der Berechnung
24°	1	0·002163	0·002124	— 1·84
24°	2	0·002473	0·002511	+ 1·51
24°	5	0·003052	0·003023	— 0·96
24°	10	0·003421	0·003410	— 0·32
24°	20	0·003812	0·003798	— 0·37
30°	2	0·005136	0·005193	+ 1·10
30°	10	0·006993	0·007053	+ 0·85

III. Einwirkung von Propyljodid und der höheren Alkyljodide auf Natriumäthylat.

a) Versuche über den Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeitskonstante.

Mittelwert für Temperatur $t = 36°$; Verdünnung $v = 2$.

$$k_2^{(36)} = 0{\cdot}003696.$$

(Confer diese Zeitschr. **4**, 284, Versuch 14).

Versuch 103.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat
30 ccm zweifach normales Propyljodid
60 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 36°. Verdünnung $v = 4$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{2}{\vartheta'}\left[l\frac{B' - x'}{A' - x'} - l\frac{B}{A'}\right]$
0	23·02	48·02	—
40	19·54	44·54	0·004443
80	16·82	41·82	0·004391
140	13·87	38·87	0·004217

Mittel: $k_4^{(36)} = 0{\cdot}004350$

Versuch 104.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat
30 ccm vierfach normales Propyljodid
240 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 36°. Verdünnung $v = 10$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{5}{3\vartheta'}\left[l\frac{B' - x'}{A' - x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·425	98·425	—
45	19·48	94·48	0·005314
80	16·93	91·93	0·005346

Mittel: $k_{10}^{(36)} = 0{\cdot}005330$

Versuch 105.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat
30 ccm zweifach normales Oktyljodid
60 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 36°. Verdünnung $v = 4$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{2}{\vartheta'}\left[l\frac{B' - x'}{A' - x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·70	48·70	—
60	19·99	44·99	0·003039
120	17·18	42·18	0·002970
180	14·88	39·88	0·002955

Mittel: $k_4^{(36)} = 0{\cdot}002988$

Versuch 106.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat
30 ccm vierfach normales Oktyljodid
240 ccm Äthylalkohol.

Temperatur 36°. Verdünnung $v = 10$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{5}{3\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·49	98·49	—
60	19·70	94·70	0·003799
120	16·90	91·90	0·003611
180	14·44	89·44	0·003612

Mittel: $k_{10}^{(36)} = 0{\cdot}003674$

Versuch 107.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat
30 ccm normales Cetyljodid[1])
60 ccm Alkohol.

Temperatur 30°. Verdünnung $v = 4$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'}\cdot\frac{1}{2\vartheta'}\cdot\frac{x'}{A'-x'}$
0	23·47	0·00	—
180	20·84	2·63	0·001494
300	19·34	4·13	0·001517

Mittel: $k_4^{(30)} = 0{\cdot}001505$

Versuch 108.

Reaktionsgemisch { 25 ccm normales Natriumäthylat
25 ccm $^3/_4$-normales Cetyljodid[1])
50 ccm Alkohol.

Temperatur 36°. Verdünnung $v = 4$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{1}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	24·01	17·76	—
150	20·65	14·40	0·003131
300	18·52	12·27	0·002935

Mittel: $k_4^{(36)} = 0{\cdot}003033$

[1]) Das Cetyljodid wurde aus dem von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Cetylalkohol hergestellt; möglicherweise war dasselbe mit etwas Oktadecylalkohol verunreinigt (Berl. Ber. **17**, 1628). Die Verunreinigung dürfte aber für unsere Zwecke nicht von grossem Belang sein.

Versuch 109.

Reaktionsgemisch { 25 ccm normales Natriumäthylat; 25 ccm normales Cetyljodid; 200 ccm Alkohol.

Temperatur 36°. Verdünnung $v = 10$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	x'	$k = \frac{A}{A'} \cdot \frac{5}{\vartheta'} \cdot \frac{x'}{A' - x'}$
0	23·95	0·00	—
250	20·30	3·65	0·003754
350	19·03	4·92	0·003856

Mittel: $k_{10}^{(36)} = 0{\cdot}003805$

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.
Temperaturgesetz: $x^{(t)} = x^{(0)} \cdot 10^{0.0526\,t}$.

Temperatur	Beobachteter Mittelwert $k_4^{(t)}$	Berechneter Mittelwert $x_4^{(t)}$	$\frac{x^{(t)} - k^{(t)}}{x^{(t)}} \cdot 100$
30°	0·001505	0·001486	— 1·28
36°	0·003033	0·003074	+ 1·30

Propyljodid und Natriumäthylat.

Tabelle der Differenzwerte.
Temperatur 36°.

v	k_v	$k_4 - k_2$	$\frac{k_{10} - k_4}{\text{In Prozenten von } k_4}$	$k_{10} - k_2$
2	0·003696	0·000654		
4	0·004350		0·000980	0·001634
10	0·005330		22·53%	

Oktyljodid und Natriumäthylat.

Tabelle der Differenzwerte.
Temperatur 36°.

v	k_v	$\frac{k_{10} - k_4}{\text{In Prozenten von } k_4}$	Bemerkung
4	0·002988	0·000686	Die Affinitätskonstante für $v = 2$ ist als einziger Ausnahmefall des Verdünnungsgesetzes nicht angeführt.
10	0·003674	22·96%	

Cetyljodid und Natriumäthylat.

Tabelle der Differenzwerte.

Temperatur 36°.

v	k_v	$k_{10} - k_4$ / In Prozenten von k_4
4	0·003074	0·000731
10	0·003805	23·78%

b) Entwicklung des Verdünnungsgesetzes.

Die Tabellen über die Differenzwerte lassen erkennen, dass der Einfluss der Verdünnung auf die Reaktionskonstanten durch eine Funktion von der früheren Gestalt gekennzeichnet ist. Da ferner diese Differenzen, in Prozenten der entsprechenden Koeffizienten ausgedrückt, sehr nahe gleich sind, so lässt sich erwarten, dass auch $\frac{\alpha^{(t)}}{\varkappa_1^{(t)}} \log v$ oder $\frac{\alpha^{(t)}}{\varkappa_1^{(t)}} = \lambda$ sehr nahe dasselbe ist. Sucht man nun den Wert $\varkappa_1^{(t)}$, $\alpha_1^{(t)}$ und λ bei der Reaktion von Propyljodid und Natriumäthylat möglichst genau, etwa wieder nach der früher angegebenen Methode, aus den Gleichungen:

$$\begin{aligned} \varkappa_1^{(t)} n + \alpha^{(t)} \Sigma \log v \; \Sigma k_v^{(t)} \\ \varkappa_1^{(t)} \Sigma \log v + \alpha^{(t)} \Sigma (\log v)^2 = \Sigma (k_v^{(t)} \log v) \end{aligned} \qquad \lambda = \frac{\alpha^{(t)}}{\varkappa_1^{(t)}},$$

so kann man den für λ gefundenen Betrag bei den übrigen Reaktionen zu grunde legen.

Es ergiebt sich:

$$\varkappa_1^{(36)} = 0{\cdot}002977 \qquad \alpha^{(36)} = 0{\cdot}002335$$

und demnach $$\lambda_{C_2H_7} = 0{\cdot}7843.$$

Zur Bestimmung des Wertes $\varkappa_1$ für Oktyljodid und Cetyljodid können wir unter Anwendung der Gleichheit:

$$\lambda_{C_3H_7} = \lambda_{C_8H_{17}} = \lambda_{C_{16}H_{33}} = \lambda = 0{\cdot}7843$$

festsetzen, dass

$$\Sigma [k_v - \varkappa_1 (1 + \lambda \log v)]^2$$

ein Minimum werde. Diese Forderung führt auf den Wert:

$$\varkappa_1 = \frac{\Sigma k_v (1 + \lambda \log v)}{\Sigma (1 + \log v)^2}.$$

Bequemer jedoch findet sich $\varkappa_1$ aus der Annahme: Die algebraische Summe der Fehlerprozente in Bezug auf den berechneten Wert sei der Null gleich, oder es sei:

$$\Sigma 100 \frac{\varkappa_v - k_v}{\varkappa_v} = 0.$$

Setzt man hier $\varkappa_v = \varkappa_1 (1 + \lambda \log v)$, so resultiert:

$$\frac{1}{\varkappa_1} \Sigma \frac{k_v}{1 + \lambda \log v} = n \quad \text{oder} \quad \varkappa_1 = \frac{1}{n} \Sigma \frac{k_v}{1 + \lambda \log v},$$

d. h. man reduziert — bei gleicher Temperatur — mittelst des Verdünnungsgesetzes jedes k_v auf k_1 und nimmt das arithmetische Mittel dieser Zahlen.

Die folgenden Zusammenstellungen zeigen, dass mit Ausnahme eines einzigen Versuchs (Oktyljodid und Natriumäthylat bei $v = 2$) alle Beobachtungen mit den solchermassen berechneten Affinitätskoeffizienten innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler übereinstimmen.

Propyljodid und Natriumäthylat.

Gemeinsames Temperatur- und Verdünnungsgesetz

$$\varkappa_v^{(t)} = [0{\cdot}00003803 + 0{\cdot}00002983 \log v] \,.\, 10^{0.0526\, t}$$

$$\varkappa_v^{(t)} = 0{\cdot}00003803\,(1 + 0{\cdot}7843 \log v) \,.\, 10^{0.0526\, t}.$$

Verdünnung v	Beobachteter Mittelwert $k_v^{(36)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa_v^{(36)}$	Differenz in Prozenten der Berechnung
2	0·003696	0·003670	− 0·71
4	0·004350	0·004383	+ 0·75
10	0·005330	0·005312	− 0·35

Oktyljodid und Natriumäthylat.

Gemeinsames Temperatur- und Verdünnungsgesetz.

$$\varkappa_v^{(t)} = [0{\cdot}00002611 + 0{\cdot}00002048 \log v] \,.\, 10^{0.0526\, t}$$

$$\varkappa_v^{(t)} = 0{\cdot}00002611\,(1 + 0{\cdot}7843 \log v) \,.\, 10^{0.0526\, t}.$$

Verdünnung v	Beobachteter Mittelwert $k_v^{(36)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa_v^{(36)}$	Differenz in Prozenten der Berechnung
4	0·002988	0·003009	− 0·70
10	0·003674	0·003647	− 0·73

Cetyljodid und Natriumäthylat.

Gemeinsames Temperatur- und Verdünnungsgesetz.

$$\varkappa_v^{(t)} = [0{\cdot}00002696 + 0{\cdot}00002114\, log\, v] \,.\, 10^{0.0526\, t}$$

$$\varkappa_v^{(t)} = 0{\cdot}00002696\,(1 + 0{\cdot}7843\, log\, v) \,.\, 10^{0.0526\, t}.$$

Verdünnung v	Beobachteter Mittelwert $k_v^{(36)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa_v^{(36)}$	Differenz in Prozenten der Berechnung
4	0·003074[1])	0·003106	+ 1·03
10	0·003805	0·003765	— 1·10

Nachdem wir die Bedeutung der Verdünnung für den Wert der Affinitätskonstanten gekennzeichnet haben, wird es vielleicht für eine weitere Charakterisierung der Beziehung dieser Grössen von Vorteil sein, wenn wir z. B. von $v = 1$ ausgehend diejenige Verdünnung berechnen, für welche die Reaktionskonstante bei gleicher Temperatur sich verdoppelt. — Diese Konzentration v_1 findet sich aus der Gleichung:

$$\varkappa_1\,(1 + \lambda\, log\, v_1) = 2\,\varkappa_1$$

als gegeben durch: $$v_1 = num\, log\, \frac{1}{\lambda}$$

Die folgende Tabelle zeigt die Einzelheiten der Berechnung.

Alkyl	Vorzunehmende Verdünnung Von 1 Volumen auf	
Methyl	158·4	
Äthyl	44·8	
Propyl	18·84	Volumina
Oktyl	18·84	
Cetyl	18·84	

Verhältnis der Alkylgruppen bei verschiedener Konzentration.

Dem gemeinsamen Temperatur- und Verdünnungsgesetz lässt sich die Form erteilen: $\varkappa_v^{(t)} = \varkappa_1^{(0)} \,.\, 10^{at}\,(1 + \lambda\, log\, v)$.

Während bei Methyljodid $\lambda_{CH_3} = 0{\cdot}4546$; bei Äthyljodid $\lambda_{C_2H_5} = 0{\cdot}6058$ ist, besitzt für alle übrigen Alkyljodide bei der Ätherbildung λ den Wert 0·7843.[2]) Obiges Gesetz führt anschaulich vor Augen, dass innerhalb gewisser Temperatur- und Verdünnungsgrade das Verhältnis der Affi-

[1]) Mit Hülfe des Temperaturgesetzes ausgeglichener Koeffizient.

[2]) Es scheint, dass der Wert λ mit zunehmendem Molekulargewicht des Alkyls wächst und sich dabei rasch einer festen Grenze nähert, die bei der Genauigkeit unserer Versuche schon bei Propyljodid erreicht ist.

nitätskonstanten für die letztgenannten Reaktionen unverändert bleibt. Als Ergänzung zu früheren Resultaten bringen wir eine Tabelle:

Propyl	Oktyl	Cetyl
1	0·687	0·708
1·455	1	1·03
1·413	0·971	1

Das Verhältnis von Methyljodid und Äthyljodid unter sich als auch zu einem andern Alkyljodid ist zwar, innerhalb eines gewissen Gebiets, nicht von der Temperatur, wohl aber von der Konzentration abhängig. Erst wenn die Verdünnung einen hohen Grad erreicht hat, tritt ein Zustand ein, bei welchem eine weitere Minderung der Konzentration dieses Verhältnis nicht mehr merkbar beeinflusst. Unter der Annahme, dass das aufgestellte Gesetz seine Gültigkeit nicht verliert, wenn auch v die durch das Experiment gezogenen Schranken überschreitet, stellen wir die Frage, welchem Grenzwert wird das Verhältnis der Reaktionskonstanten bei fortgesetzt wachsender Verdünnung sich nähern. Die Beantwortung dieser Frage führt uns dazu, den Wert der Quotienten:

$$q = \frac{\varkappa_{CH_3}(1 + \lambda_{CH_3} log\, v)}{k_{C_2H_5}(1 + \lambda_{C_2H_5} log\, v)} \text{ u. s. w.}$$

für $v = \infty$ zu bestimmen. Differenziert man Zähler und Nenner nach v und setzt nach Reduktion $v = \infty$, so wird:

$$q = \frac{\varkappa_{CH_3}\lambda_{CH_3}}{\varkappa_{C_2H_5}\lambda_{C_2H_5}}.$$

Um darzuthun, wie mit zunehmender Verdünnung das Verhältnis des Alkyls sich einer festen Grenze nähert, haben wir in der folgenden Tabelle bei allen Verdünnungen Methyl = 100 gesetzt und die übrigen Affinitätskoeffizienten darnach berechnet.

Tabelle zum Studium des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten bei wachsender Verdünnung. Temperatur 36°.

Verdünnung v	Methyl	Äthyl	Propyl	Oktyl	Cetyl	Methyl	Äthyl	Propyl	Oktyl	Cetyl
1	0·1172	0·009086	0·002977[1])	0·001997[1])	0·002110[1])	100	7·75	2·54	1·70	1·80
2	0·1332	0·01074	0·003670			100	8·06	2·76		
4	0·1492[1])	0·01243[1])	0·004383	0·003009	0·003106	100	8·33	2·94	2·01	2·08
5	0·1544	0·01293				100	8·37			
10	0·1704	0·01459	0·005312	0·003647	0·003765	100	8·56	3·12	2·14	2·21
20	0·1865	0·01617				100	8·66			
40	0·2025	0·01797[1])	0·006717[1])			100	8·87	3·32		
80	0·2185	0·01963[1])	0·007420[1])	0·005095[1])	0·005259[1])	100	8·99	3·39	2·33	2·46
160	0·2346[1])	0·02129[1])	0·008123[1])			100	9·07	3·42		
1000	0·2770[1])	0·02563[1])	0·009980[1])	0·006853[1])	0·007074[1])	100	9·22	3·60	2·47	2·55
∞	—	—	—	—	—	100	10·37	4·38	3·01	3·10

[1]) Berechneter Koeffizient.

Die Verhältnisse der Affinitätskoeffizienten der bisher betrachteten Umsetzungen nähern sich also mit fortschreitender Verdünnung einer Grenze, welche durch die Zahlenreihe:

Methyl:	Äthyl:	Propyl:	Oktyl:	Cetyl:
100	10·37	4·38	3·01	3·10

dargestellt werden kann. Will man zwischen Propyl und Oktyl die Beträge interpolieren, welche dem Butyl, Amyl, Hexyl und Heptyl entsprechen, so ist vorerst klar, dass nach unseren bisherigen Versuchen ein experimentell bemerkbarer Unterschied zwischen Heptyl und Oktyl nicht existiert. Obige rasch konvergierende Zahlenreihe 100; 10·37; 4·38 lässt erwarten, dass der Koeffizient beim Fortschreiten von Propyl zu Butyl noch merklich — vielleicht etwa auf 3·5 — fällt, dass aber bereits das Amyl einen Koeffizienten besitzt, der sich — unter Berücksichtigung unserer experimentell erreichbaren Genauigkeit — von dem des Hexyls und Heptyls u. s. w. nicht mehr unterscheidet.

Würde man eine Interpolationsformel wünschen, die dies rein rechnerisch zum Ausdruck bringt, so dürfte vielleicht die Funktion von der Form:

$$y = \frac{a}{x^n} + b,$$

wobei y den Affinitätswert, x die im Alkyl vorhandene Anzahl von CH_2 bedeutet, während a, n, b als konstante Grössen gedacht sind, die wünschenswerte Genauigkeit in der Verknüpfung der Beobachtungsresultate ergeben. Man könnte etwa $a = 97$, $b = 3$ und für n eine Zahl zwischen 3 und 4 (nahe $3\frac{3}{4}$) setzen. Eine passende Bestimmungsgleichung für n wäre die Bedingung:

$$\Sigma \frac{y - \frac{a}{x^n} - b}{y} \cdot 100 = 0,$$

die besagt, dass die Summe der Fehlerprozente zwischen Beobachtung und Berechnung verschwindet. Durch Einführen der bestimmten Zahlen an Stelle von y, x, a und b findet sich nach einfacher Umformung die durch ein Näherungsverfahren leicht lösbare transcendente Gleichung:

$$\frac{1}{10{\cdot}37} \cdot \frac{1}{2^n} + \frac{1}{4{\cdot}38} \cdot \frac{1}{3^n} = \frac{1}{97}\left(\frac{7{\cdot}37}{10{\cdot}37} + \frac{1{\cdot}38}{4{\cdot}38}\right).$$

Da von Propyl ab die Grösse λ für die höheren Alkyle denselben Wert hat, so könnte man von dem hier gefundenen Verhältnis der Koeffizienten leicht schliessen auf das vereinigte Temperatur- und Ver-

dünnungsgesetz bei der Einwirkung von Butyljodid, Amyljodid, Hexyljodid und Heptyljodid auf Natriumäthylat.

Bei $v = 1000$ ist für die bei den einschlägigen chemischen Untersuchungen unvermeidlichen Beobachtungsfehlern der oben S. 312 bezeichnete Verdünnungsgrad schon sehr nahe erreicht; denn selbst eine weitere bedeutende Konzentrationsminderung ändert das Verhältnis der Alkyljodide nicht wesentlich. Es scheint, dass hier die Verhältnisse der Alkyle fast unbeeinflusst von den bei stärkeren Konzentrationen vorhandenen Nebenwirkungen zur Geltung kommen. Vielleicht kann man mit Rücksicht auf die hier mögliche Genauigkeit diese Verdünnung als die „Gasdichte" bezeichnen, d. h. als einen Zustand, für welchen bei weiterer Verdünnung keine Änderung der Energie (Kontraktion oder Wärmeentwicklung) eintritt.

Verhältnis der Verdünnungen, für welche die Affinitätskonstanten verschiedener Alkyljodide gleich werden. Ostwaldsches Verdünnungsgesetz.

Wir stellen die Frage, welches ist die Konzentration einer der hier in Betracht kommenden Reaktionsflüssigkeiten, wenn bei einem gegebenen Gehalt einer anderen die Wirkungskoeffizienten dieselben sein sollen. Zur Beantwortung disser Frage ist an folgendes zu erinnern: Treten an die Stelle der Volumeinheit m-Volumeinheiten, in welchen jedoch die frühere wirksame Menge enthalten ist, so ergiebt sich der dieser Konzentration entsprechende Koeffizient unmittelbar aus der Zersetzungsgleichung:

$$r = \frac{A}{A'}\frac{x'}{A'-x'} \quad \text{bezw.} \quad r = \frac{1}{(n-1)\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right],$$

wenn $A'-x'$ das neue Ablesungsresultat bedeutet. — Würde die Verdünnung den Koeffizienten nicht beeinflussen, so müsste das durch die angeführte Konzentrationsminderung gefundene r genau der $m$te Teil des früheren k sein. Da ein derartiges einfaches Verhältnis nicht besteht, so ist ersichtlich die Änderung des Gehalts von Belang für die Grösse der Konstanten, und um diesen Einfluss der Verdünnung leicht ersichtlich zu machen, wurden die obigen Zahlen r mit einer durch die Verdünnung bestimmten Zahl multipliziert. Das Überwiegen dieser Produkte über die früheren Werte k liess, im entsprechenden Sinn gefasst, ein Wachsen des Koeffizienten mit steigender Verdünnung erkennen. Die Bedeutung der Konzentration für die Grösse des Koeffizienten war damit charakterisiert, und die Vorarbeit zur Aufstellung eines Verdünnungsgesetzes geschehen.

Für die folgenden Entwicklungen ist es nicht gestattet, eine solche Multiplikation vorzunehmen. Man hat vielmehr, um die richtigen, der Konzentration zugehörigen Koeffizienten zu erhalten, die bisherigen Affinitätswerte durch m oder — da wir ausserdem durch 2 dividieren können und $v = 2m$ ist — durch v zu dividieren. Es ist demnach z. B. der Koeffizient bei der Einwirkung von Cetyljodid auf Natriumäthylat für $t = 36^0$ und $v = 4$ bezw. $v = 10$

$$\frac{0{\cdot}003106}{4} = 0{\cdot}0007765 \text{ resp. } \frac{0{\cdot}003765}{10} = 0{\cdot}0003765$$

zu setzen.

Wäre nun die Mischung, welche das Methyljodid enthält und die in Bezug auf das Natriumäthylat normal gedacht ist, bei derselben Temperatur so zu verdünnen, dass der Wirkungskoeffizient derselbe würde wie bei der Umsetzung einer normalen Mischung von Äthyljodid und Natriumäthylat, so hätte man zur Bestimmung der vorzunehmenden Verdünnung die Gleichung zu lösen:

$$^{C_2H_5}\varkappa_1 = {}^{CH_3}\varkappa_1 \frac{1 + 0{\cdot}4546 \log v}{v}$$

(v ist die gesuchte Verdünnungsmasszahl).

Aus dieser transcendenten Gleichung kann v mit beliebiger Genauigkeit durch ein Näherungsverfahren gefunden werden. Bei der Ausführung der Berechnung leistet die leicht erweisbare Thatsache Dienste, dass der Ausdruck

$$A = \frac{1 + 0{\cdot}4546 \log v}{v}$$

mit wachsendem v abnimmt. Denn es ist:

$$\frac{dA}{dv} = -\frac{0{\cdot}4546 (\log v - 1) + 1}{v^2}$$

und

$$0{\cdot}4546 (\log v - 1) + 1$$

sicher positiv von $v = 1$ bis $v = \infty$.

Ist die zweite Reaktionsflüssigkeit (Äthyljodid und Natriumäthylat) im Beginn der Umwandlung in Hinsicht auf das Metallalkylat bereits $\frac{1}{\gamma}$-normal, so gilt zur Bestimmung der Konzentration des ersteren Reaktionsgemisches die Gleichung:

$$\frac{^{C_2H_5}\varkappa_\gamma}{\gamma} = \frac{^{CH_3}\varkappa_\gamma}{1 + \lambda_{CH_3} \log \gamma} \cdot \frac{1 + \lambda_{CH_3} \log v_\gamma}{v_\gamma} = \frac{{}^{CH_3}\varkappa_1 (1 + \lambda_{CH_3} \log v_\gamma)}{v_\gamma}$$

(v_γ ist die Verdünnungsmasszahl der Mischung: Methyljodid und Natriumäthylat. $\lambda_{CH_3} = 0{\cdot}4546$).

Die Lösung der Gleichung durch Näherung bietet keinerlei Schwierigkeiten.

Bei den übrigen Alkyljodiden ist die hier gestellte Aufgabe in ganz ähnlicher Weise zu behandeln.

Die Resultate (so genau als hier notwendig) finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt. (Die Koeffizienten von Oktyl und Cetyl wurden einander gleichgesetzt.)

Tabellarische Übersicht über die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes bei der Ätherbildung.

Verdünnung von Oktyl und Cetyl	Propyl		Äthyl		Methyl	
	Verdünnung	Verhältnis zur Verdünnung des Oktyls	Verdünnung	Verhältnis zur Verdünnung des Oktyls	Verdünnung	Verhältnis zur Verdünnung des Oktyls
4	6	1·5	21	5·25	325	81·25
10	15	1·5	50	5	715	71·5
80	120	1·5	350	4·38	4800	60

Bildet die Verdünnung von Oktyl und Cetyl den Ausgangspunkt, so ersieht man aus diesen Berechnungen, dass das in der Einleitung erwähnte Ostwaldsche Verdünnungsgesetz bei Propyl genau, bei Äthyl annähernd stimmt, während die Abweichung von diesem Gesetz bei Methyl sehr bedeutend ist.

Konstruktion der Verdünnungskurve.

Wählt man in der Gleichung:

$$\varkappa_v = \varkappa_1 + \alpha \log v = \varkappa_1 (1 + \lambda \log v)$$

die Verdünnungsmasszahl v als Abscisse, die Geschwindigkeitskonstanten als Ordinaten, so lässt sich die Abhängigkeit der Konstanten von der Konzentration durch eine Zeichnung versinnbildlichen. Zur besseren Darstellung dieser Figur, die von der früher gezeichneten Temperaturkurve[1]) nur unwesentlich verschieden ist, benützen wir eine einfache Eigenschaft derselben. Der Differentialquotient der Variablen $\varkappa$ nach v findet sich:

$$\frac{d\varkappa_v}{dv} = \frac{\alpha}{v} \frac{1}{l10}$$

oder:

$$v \frac{d\varkappa_v}{dv} = \frac{\alpha}{l10} = \text{Konst.}$$

[1]) Vgl. diese Zeitschr. **3**, 475.

Geometrisch interpretiert sagt uns die letzte Gleichung folgendes: Ist P ein beliebiger Punkt der Kurve, dessen Tangente PQ und dessen Abscisse PR bedeutet, und ist v die Neigung der Kurve im Punkt P, d. h. die Neigung von PQ gegen die Abscissenaxe, so ergiebt sich $QR = PR\,tg\,v$, oder da: $tg\,v = \frac{d\varkappa_v}{dv}$

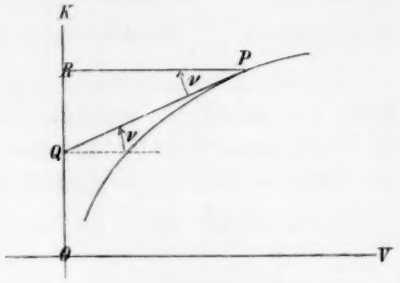


Fig. 1.

$$QR = v \,.\, \frac{d\varkappa_v}{dv} = \frac{\alpha}{l\,10} = \text{Konst.}$$

Berechnet man für jede Kurve die konstante Grösse $\frac{\alpha}{l\,10}$, so findet sich ganz ähnlich wie bei der Temperaturkurve die Tangente und damit die Richtung in den einzelnen Punkten der Verdünnungslinie. Die Grössen α und demnach $\frac{\alpha}{l\,10}$ bestimmen sich aus dem Massstab, welcher bei der Konstruktion der Geschwindigkeitskonstanten zu grunde gelegt wird. Aus dem Verdünnungsgesetz findet sich

$$\frac{\alpha}{l\,10} = \frac{\varkappa_v - \varkappa_1}{log\,v \,.\, l\,10} \quad \text{und für } v = 2$$

$$\frac{\alpha}{l\,10} = \frac{\varkappa_2 - \varkappa_1}{log\,2 \,.\, l\,10} = (\varkappa_2 - \varkappa_1) \,.\, 1{\cdot}443.$$

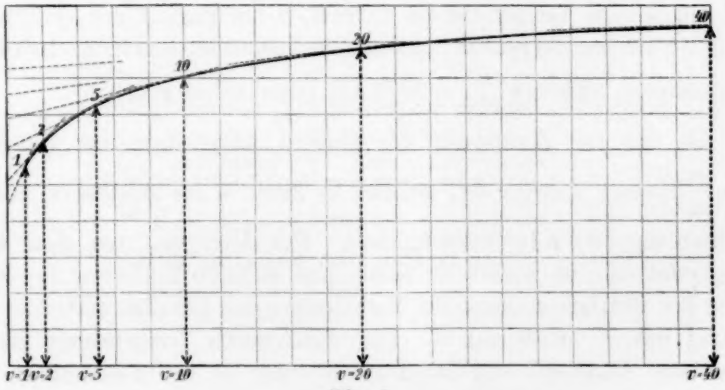


Fig. 2.

Figur 2 zeigt die Beziehung zwischen den in Frage stehenden Grössen bei der Einwirkung von Methyljodid auf Natriumäthylat für

$t = 24°$. — Eine Einheit der Verdünnungsmasszahlen ist durch 2·5 mm, die Einheit der Affinitätskonstanten durch 1 m = 1000 mm dargestellt. Die Konstante $\frac{a}{l10}$ ist sehr nahe 5·5 mm.

Dieselbe Zeichnung kann auch bei der Umsetzung von Methyljodid durch Natriumäthylat innerhalb der Gültigkeit des Temperaturgesetzes als Verdünnungskurve bei anderen Temperaturen gelten, es sind in diesem Falle lediglich die Ordinaten und die von ihr abhängige Konstante $\frac{a}{l10}$ im Verhältnis $10^{at} : 1$ zu ändern.

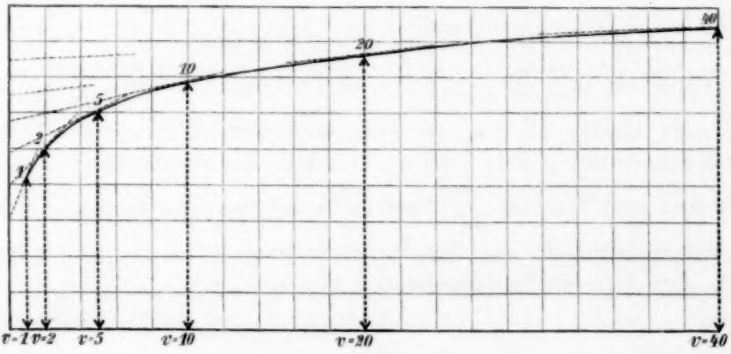


Fig. 3.

Figur 3 führt uns die Abhängigkeit der Reaktionskonstanten von der Verdünnung bei der Einwirkung von Äthyljodid auf Natriumäthylat vor Augen. Die Temperatur ist dabei 24°; die Einheit der Verdünnung ist zu 2·5 mm und die Einheit des Reaktionskoeffizienten zu 10 m = 10000 mm angenommen, während $\frac{a}{l10} = 5 \cdot 75$ mm (sehr nahe) misst.

Da bei der Zersetzung der übrigen Alkyljodide das Verhältnis $\lambda = \frac{a}{\varkappa_1}$ immer dasselbe ist, so sind in Figur 4 die sämtlichen übrigen Verdünnungskurven zusammengefasst. Der Übergang von dem einen Alkyljodid zu dem andern ist durch eine einfache Änderung des Massstabs der Beträge $\varkappa$, wozu die Verhältnisse der Affinitätswerte die Anleitung geben, ermöglicht. — Für verschiedene Temperaturen ist bei demselben Alkyljodid die Massstabsänderung in der Konstruktion der Reaktionskonstanten der bei Methyljodid besprochenen analog. Es mag noch erwähnt sein, dass in der letzten Kurve die Einheit der Verdünnung durch 2·5 mm und die Einheit der Geschwindigkeitskonstanten bei

Äthyljodid durch $10\,\text{m} = 10000\,\text{mm}$ dargestellt ist. Bis auf die entsprechende Genauigkeit findet sich $\frac{a}{l\,10} = 10{\cdot}25\,\text{mm}$.

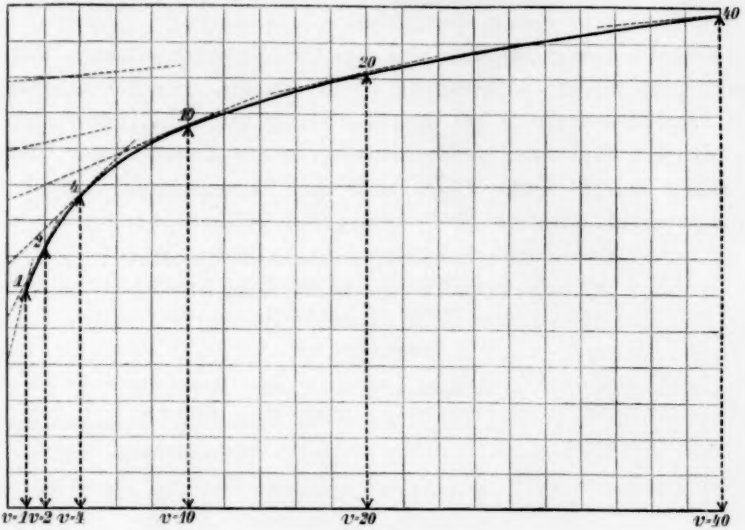


Fig. 4.

IV. Einwirkung von Äthylbromid auf Natriumäthylat.

a) Versuche über den Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeitskonstante.

Mittelwert für Temperatur $t = 30°$ und Verdünnung $v = 2$.
(Confer diese Zeitschr. 4, 644).

$$k_2^{(30)} = 0{\cdot}002716.$$

Versuch 110.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Natriumäthylat
30 ccm dreifachnormales Äthylbromid
240 ccm Alkohol.

Temperatur 30°. Verdünnung $v = 10$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$= \frac{5}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·61	73·61	—
100	19·17	69·17	0·003656
120	18·32	68·32	0·003737
140	17·67	67·67	0·003675

Mittel: $k_{10}^{(30)} = 0{\cdot}003689$

b) Entwicklung des Verdünnungsgesetzes.

Nach dem Bisherigen lässt sich mit einiger Sicherheit erwarten,

dass die Form des Verdünnungsgesetzes bei dieser Reaktion dieselbe ist, wie bei den oben besprochenen Ätherbildungen. Giebt demnach auch hier eine Gleichung von der Gestalt:

$$\varkappa_v = \varkappa_1 + \alpha \log v = \varkappa_1 (1 + \lambda \log v)$$

den Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und der Verdünnung wieder, so lässt sich leicht ersehen, dass die Konstante λ dem betreffenden Werte bei der Einwirkung von Äthyljodid und Natriumäthylat sehr nahe gleich kommt. In der Annahme der Übereinstimmung beider Werte findet sich nach Ausgleichung folgende Zusammenstellung zwischen Beobachtung und Berechnung:

Gemeinsames Temperatur- und Verdünnungsgesetz

$$\varkappa_v^{(t)} = [0{\cdot}00006070 + 0{\cdot}00003677 \log v]\ 10^{0{\cdot}0526\,t}$$

$$\varkappa_v^{(t)} = 0{\cdot}00006070\ (1 + 0{\cdot}6058 \log v) \cdot 10^{0{\cdot}0526\,t}.$$

Temperatur 30°.

Verdünnung v	Beobachteter Mittelwert $k_v^{(30)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa_v^{(30)}$	Differenz in Prozenten der Berechnung
2	0·002716	0·002716	± 0·00
10	0·003689	0·003689	± 0·00

Die Verdünnungskurve fällt mit der des Äthyljodids zusammen, sobald der Massstab für die Affinitätskonstanten entsprechend geändert wird.

V. Einwirkung von Äthylbromid auf Kaliumäthylat.

a) Versuche über den Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeitskonstante.

Mittelwert für Temperatur $t = 30°$ und Verdünnung $v = 2$.
(Confer diese Zeitschr. **3**, 645.)

$$k_2^{(30)} = 0{\cdot}003334.$$

Versuch 111.

Reaktionsgemisch { 30 ccm normales Kaliumäthylat; 30 ccm dreifach normales Äthylbromid; 240 ccm Alkohol.

Temperatur 30°. Verdünnung $v = 10$.

Zeit ϑ'	$A' - x'$	$B' - x'$	$k = \frac{5}{2\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$
0	23·61	73·61	—
80	19·35	69·35	0·004361
90	19·05	69·05	0·004208

Mittel: $k_{10}^{(30)} = 0{\cdot}004285$

b) Entwicklung des Verdünnungsgesetzes.

Das eben Gesagte lässt sich ohne weiteres wiederholen.

Die folgende Tabelle zeigt die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung:

Gemeinsames Temperatur- und Verdünnungsgesetz

$$\varkappa_v^{(t)} = [0{\cdot}00007251 + 0{\cdot}00004392\, log\, v]\ 10^{0.0526\, t}$$

$$\varkappa_v^{(t)} = [0{\cdot}00007251\,(1 + 0{\cdot}6058\, log\, v)\cdot 10^{0.0526\, t}.$$

Verdünnung v	Beobachteter Mittelwert $\varkappa_v^{(30)}$	Berechneter Mittelwert $\varkappa_v^{(30)}$	Differenz in Prozenten der Berechnung
2	0·003334	0·003243	−2·80
10	0·004285	0·004407	−2·80

In der Verdünnungskurve wäre wiederum der Massstab für die Geschwindigkeitskonstanten zu ändern.

Somit ist auch das Verhältnis von Kalium zu Natrium, sowie von Jod zu Brom dasselbe wie früher angegeben. (Confer diese Zeitschrift **4**, 650).

Über feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern.

Von

J. H. van't Hoff.

(Mit 2 Holzschnitten.)

Die nachfolgenden Entwickelungen verdanken ihre Existenz den Abweichungen, welche bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung hervorgetreten sind. Zwar wurde bis dahin ausnahmslos, jetzt schon bei 18 Lösungsmitteln[1]), die Depression im Einklang mit der Formel $0{\cdot}02\frac{T^2}{W}$ gefunden und damit auch die Gültigkeit des erweiterten Avogadroschen Satzes für diese 18 Lösungsmittel dargethan; jedoch nicht für alle darin gelöste Körper wurde die erwartete vollkommene Übereinstimmung erreicht.

Abgesehen vom Verhalten der Lösungen bei ungenügender Verdünnung, wo die der obigen Formel zu Grunde liegenden Voraussetzungen nicht erfüllt sind, haben bekanntlich die beim Wasser als Lösungsmittel auftretenden Abweichungen, die bei weitem am bedeutendsten sind und in einem abnorm hohen osmotischen Druck sich kundgeben, ihre Erledigung gefunden in der Theorie der elektrolytischen Dissociation, eine Theorie, die seitdem fast zur Thatsache ward. Es bleiben dann aber die bei anderen Lösungsmitteln gefundenen Anomalien übrig, welche bis dahin ausnahmslos in anderer Richtung liegen und in einem unerwartet kleinen osmotischen Druck, resp. Depression, sich zeigen. Einige derselben, wie z. B. die bei Oximen und Säuren[2]), deuten offenbar auf doppelte Molekülgrösse beim gelösten Körper, aber daneben steht die unerklärte Thatsache,[3]) dass die bei steigender Verdünnung für die Molekulardepression erhaltenen Endwerte vom theoretisch verlangten Betrag bisweilen erheblich zurückbleiben.

---

[1]) An die 17, diese Zeitschr. **5**, 175 angeführten Körper hat sich vor kurzem noch Salpetersäureanhydrid angereiht. Diese Zeitschr. **5**, 221.

[2]) Beckmann, diese Zeitschr. **2**, 721.

[3]) Eykman, diese Zeitschr. **4**, 510. Paternò, Gazz. chim. 1889, 673.

Bei dieser Sachlage wäre man geneigt, an Irrtümer in der theoretischen Begründung der osmotischen Druckgesetze zu denken, wenn nicht von mehreren Seiten und auf die verschiedenste Weise dieselben Ergebnisse erhalten worden wären.[1]) Es bleibt also kaum anderes übrig als die Vermutung, dass bei kryoskopischen Bestimmungen nicht immer die theoretisch verlangte Erscheinung zur Untersuchung kam. Thatsächlich scheinen mir denn auch die betreffenden Beobachtungen, in einzelnen Fällen sogar unzweifelhaft, darauf hinzuweisen, dass beim Ausfrieren von Lösungen öfters eine feste Lösung statt des reinen Lösungsmittels zur Ausscheidung kommt.

Im folgenden ist deshalb das auf feste Lösungen bezügliche, jetzt schon vorliegende Beobachtungsmaterial zusammengestellt, um durch die hier zu erwartenden, teilweise schon geprüften Gesetzmässigkeiten die obige Meinung zu stützen, nebenbei aber die Möglichkeit und teilweise Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern darzuthun. Damit ist für die Theorie der Lösungen die naturgemässe Entwickelung gegeben, welche durch die neulich speziell aus Springs Versuchen[2]) hervorgehende Vergleichbarkeit des festen und flüssigen Zustands vorgezeichnet ist.

I. Existenz von festen Lösungen. Beobachtete Fälle.

Wird eine feste Lösung aufgefasst als ein fester, homogener Komplex von mehreren Körpern, deren Verhältnis unter Beibehaltung der Homogenität wechseln kann, wird also eine Umschreibung gewählt, die derjenigen flüssiger Lösungen entspricht, so ist es leicht, Fälle anzuführen, die unbedingt in diese Kategorie passen.

Zwar ist durchweg die gegenseitige Löslichkeit bei festen Körpern kleiner als bei flüssigen, was kaum anders zu erwarten wäre, wo neben der vollkommenen Mischbarkeit bei Gasen schon bei Flüssigkeiten öfters Nichtlöslichkeit besteht; dennoch sind auch bei festen Körpern zahllose Fälle gegenseitiger Löslichkeit bekannt.

In erster Linie sind es die „isomorphen Mischungen", wo das in Rede stehende Verhalten am schärfsten zum Ausdruck kommt. Demjenigen, was sich bei Flüssigkeiten zeigt, vollkommen entsprechend, hat man auch hier Mischbarkeit in allen Verhältnissen wie bei den Alaunen;

[1]) Planck, diese Zeitschr. **1**, 577. Duhem, Journ. de Phys. mars et septembre 1887; janvier 1888. Van der Waals, diese Zeitschr. **5**, 133.

[2]) U. a. Bull. de l'Acad. de Belg. Nr. 11; 1883. Sur l'élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis; analogie nouvelle entre les solides, les liquides et les gaz.

daneben aber auch Fälle, die mit dem gegenseitigen Verhalten von Wasser und Äther z. B. vergleichbar sind, wie bei Berylliumsulfat und -seleniat: Mischungsverhältnisse zwischen zwei Grenzen ($S:Se = 7{\cdot}33$ und 4) sind da ausgeschlossen, nur die anderen sind möglich und im Gleichgewicht bestehen nebeneinander die tetragonale Mischung ($S:Se = 7{\cdot}33$) und die rhombische ($S:Se = 4$).[1])

Obige Kategorie von festen Lösungen dehnt sich nun, speziell durch die Untersuchungen von Lehmann,[2]) allmählich bedeutend jenseits des Gebiets der engeren Isomorphie aus und unter dem Namen „Mischkrystalle" sind Körper beschrieben, die, wiewohl homogen, dennoch aus ganz verschieden krystallisierenden Bestandteilen bestehen, die auch durch ihre chemische Zusammensetzung keine Isomorphie vermuten lassen. Es seien einige der diesbezüglichen Thatsachen angeführt, welche ein Urteil über die Grenze der hier bestehenden Mischungsmöglichkeit gestatten, da die Meinungsverschiedenheit auf diesem Gebiete[3]) eine überaus grosse ist, vom strengen Festhalten an Isomorphie als Mischbarkeitsbedingung bis zur Annahme einer Mischfähigkeit fast wie bei Gasen:

Chlorammonium bildet Mischkrystalle mit den Chlorüren von Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und mit Roseokobaltchlorid ($CoCl_3.5NH_3.H_2O$). Eisenchlorid wird aufgenommen von Ammonium-, Cäsium-, Thallium-, Lithium- und Kupferammoniumchlorid; im ersten Falle bilden sich bei genügendem Eisenchloridgehalt auch Doppelsalzkrystalle, die jedoch von den Mischkrystallen scharf zu unterscheiden sind. Die Mischbarkeit von Tetramethyl-(und -äthyl-)ammoniumjodid mit Chrysoidinchlorhydrat $C_6H_5NNC_6H_3(NH_2)_2HCl$ würde man auch nicht von vornherein vermuten; und dass Chinondihydroparadicarbon-, Succinylobernstein-, Dioxychinondicarbon- und Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester dasselbe zu thun vermögen, liess sich ebenfalls weder aus Krystallform noch Konstitution schliessen.

An diese Mischkrystalle, worin schon ganz Verschiedenes zusammen fest und homogen, als feste Lösung also, auftritt, schliesst sich eine dritte Gruppe an, worin von Mitkrystallisieren überhaupt, auch ohne Isomorphie, kaum mehr die Rede sein kann. Es handelt sich um eine

[1]) Topsoë, Wien. Acad. Ber. (2) 66.

[2]) Molekularphysik **1**, 427. 658. 755; **2**, 477. Zeitschr. f. Kryst. **8**, 438; **10**, 324; **12**, 391. Ann. Phys. und Chem. **24**, 4. Berl. Ber. **17**, 1733.

[3]) Marignac, Berl. Ber. **17**, 2831. Kopp, l. c. 1114. Lehmann, l. c. 1733, 2885. Brüggelmann, l. c. 15, 1833; Chem. Centralbl. 1882, 1883. Über die Krystallisation, 1884.

grosse Menge farbig krystallisierender Mineralien, wo die Grundmasse farblos ist, wie bei Quarzen u. s. w. und wo die optische Untersuchung völlige Homogenität beweist. Zahllose ähnliche Beispiele wären anzuführen.[1])

Schliesslich erwähne ich die amorphen festen Lösungen, wie die Gläser und entsprechenden hyalinen Mineralien, welche eben durch ihre amorphe Beschaffenheit den flüssigen Lösungen am nächsten stehen. Es schliessen sich hierbei unmittelbar Fälle einfacher Art an, wie z. B. die Lösung von Wasserstoff in Palladium und einigen anderen Metallen,[2]) wovon auch nachher eingehend die Rede sein wird.

Nicht unerwähnt darf in dieser Zusammenstellung ein interessanter Versuch von Spring[3]) bleiben, woraus, wiewohl indirekt, die gegenseitige Löslichkeit fester Körper ziemlich sicher hervorgeht. Beim Zusammenpressen einer äquimolekularen Mischung von Baryumsulfat und Natriumkarbonat beobachtete er nämlich eine bis zu 20 Prozent gehende doppelte Zersetzung, welche sich beim reciproken System entsprechend zu 80 Prozent ergab. Also sind im Gleichgewicht beide Systeme vertreten, was bei festen Körpern nur unter Annahme teilweiser Mischbarkeit erklärlich ist, da sonst leicht zu beweisen ist,[4]) dass vollständige Umwandlung im einen oder andern Sinne eintreten muss.

II. Diffusion bei festen Lösungen.

Nicht nur die Existenz von festen Lösungen, sondern auch das Auftreten von Diffusionserscheinungen darin, berechtigt zu der Vergleichung mit den flüssigen. Jedoch wird auch in dieser Beziehung durch die festen Körper gewissermassen die dritte Stufe neben Gasen und Flüssigkeiten vertreten; man braucht sich also nicht zu wundern, dass, wo die Diffusion bei Gasen bekanntlich ziemlich schnell, bei Flüssigkeiten dagegen langsam vor sich geht, bei festen Körpern in dieser Hinsicht eine Trägheit zu finden ist, welche die Erscheinung lange der Beobachtung gänzlich entzog. Dennoch ist sie auch hier wiederholt zu Tage getreten.

Spring, dessen Versuche so manchen scheinbar schroffen Gegensatz zwischen fest und flüssig hinfällig machten, hat auch in Bezug auf Diffusion in festen Körpern eine Beobachtung gemacht, die in erster Linie erwähnt sei. Beim Zusammenpressen von Baryumsulfat und Na-

[1]) Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **12**, 391.
[2]) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. 1874, 686; 1875, 788.
[3]) Bull. d. la Soc. chim. **44**, 166. 299. [4]) Diese Zeitschr. **1**, 165.

triumkarbonat und vom reciproken System, wovon oben die Rede, stellte sich nämlich heraus, dass die Umwandlung, nach Aufhebung des Drucks, allmählich weiter schreitet und im letzten Falle z. B. in sieben Tagen von 73 auf 80 Prozent steigt. Die Diffusion muss hier notwendigerweise eine Rolle gespielt haben und gleiches gilt für andere Fälle von allmählich fortschreitender Umwandlung in festen, nicht flüchtigen Gemengen.

In zweiter Linie sei die Thatsache der Elektrolyse, also des Jonentransports in festen Körpern erwähnt; dieselbe ist für die Diffusionserscheinungen von besonderer Bedeutung, seitdem Nernst[1]) nachgewiesen hat, dass die Geschwindigkeit der Jonenbewegung und die Diffusionskonstante derart miteinander verknüpft sind, dass die eine aus der andern berechenbar ist. Bereits Helmholtz[2]) zeigte, dass Glas sich wie ein Elektrolyt verhält, und Warburg[3]) bestimmte sogar, dass sich bei dessen Elektrolyse das Natrium am schnellsten bewegt. Vollkommen überzeugend ist in dieser Beziehung die Beobachtung Lehmanns[3]) an Jodsilber: ein Stückchen Silber wurde in geschmolzenes Jodid gebracht und nach Abkühlung ein Strom durchgeführt, wobei die Elektroden sich beiderseits vom Silber im Jodid vorfanden. Deutlich wurde nun dieses Silber je nach Stromesrichtung in dem einen oder andern Sinne bewegt, durch Silberanwachs einerseits und -fortnahme andererseits.

Wichtiger noch sind Thatsachen, wie das Eindringen von Kohlenstoff in Eisen bei Darstellung des Cementstahls, wo Eisenstäbe, erhitzt in Kohlenstoff, bis 5 Prozent davon aufnehmen. Colson,[4]) der diesen Erscheinungen ein besonderes Studium widmete, fand, dass auch Eisen ins Kohlenstoffpulver eindringt, sogar in merkbarer Weise bei 250° nach Tagesfrist. Auch die beobachteten Gesetzmässigkeiten[5]) in Bezug auf die Rolle der Zeit und die Verteilung des Diffusats stimmten mit dem bei Flüssigkeiten beobachteten überein. Es sei hinzugefügt, dass wie Kohlenstoff auch z. B. Calcium in Eisen eindringt, wodurch dasselbe durch Erhitzen in Kalk brüchig wird.

Die schlagendsten Beweise liefern schliesslich Beobachtungen, wo nicht an chemische Wirkung als Ursache der Diffusion zu denken ist, wie beim Eindringen von Kohlenstoff in Porzellan. Violle[6]) beobachtete dasselbe bei Tiegeln, die in Graphit erhitzt wurden, während Sydney Marsden[7]) dabei den Kohlenstoff die Schale gänzlich durch-

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 613. [2]) Faraday-lecture, 1881. [3]) Wied. Ann. **38**, 396. [4]) Compt. rend. **93**, 1074. [5]) Compt. rend. **94**, 26. [6]) Compt. rend. **94**, 28. [7]) Proc. Edinb. Soc. **10**, 712.

dringen sah und dessen Anwesenheit analytisch feststellte. Auch in der Galvanoplastik spielen derartige Erscheinungen eine für die Praxis wichtige Rolle.[1]) Nicht nur dringt während der Bekleidung der Niederschlag ins Grundmetall, wie es Gore z. B. bei Platin fand, das nach Fortnahme der angebrachten Kupferschicht bis ins Innere kupferhaltig geworden war, sondern auch nach der Operation schreitet das Eindringen weiter und schwach verkupferte Zinkgegenstände werden dadurch allmählich weiss. Dass es sich dabei thatsächlich um Eindringen handelt, geht daraus hervor, dass Lackbekleidung dem Verblassen nicht vorbeugt und die Analyse eine allmähliche Zunahme des Zinkgehalts im Innern des Kupfers nachweist.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass die vereinte Wirkung von Löslichkeit und Diffusion den Transport durch feste Körper ermöglicht, nicht nur von Gasen (wie Wasserstoff durch Metalle), wobei dann noch immer an Porosität gedacht werden kann, sondern auch von festen Körpern. In dieser Beziehung fand z. B. Colson,[2]) dass Platin, allseitig von siliciumfreier Kohle umgeben, im Tiegel erhitzt, aus letzterem dennoch Silicium aufnimmt, das also durch die Kohle übergeführt worden ist.

III. Osmotischer Druck bei festen Lösungen.

Sobald die Existenz fester Lösungen und darin auftretende Diffusion ausser Zweifel gestellt ist, kann auch dort von osmotischem Druck die Rede sein, vom Gegendruck also, welcher eben im stande ist, diese Diffusion möglich zu machen. Wohl wird direkte Bestimmung dieses Drucks kaum möglich sein, was bei dem diesbezüglich zwischen Gasen und flüssigen Lösungen bestehenden Unterschied nicht befremden kann; jedoch wird dadurch der Wert des betreffenden Drucks bei festen Lösungen als Rechengrösse nicht beeinträchtigt und es lässt sich beurteilen, in wie weit die für verdünnte flüssige Lösungen aufgefundenen Beziehungen auch für den festen Zustand Gültigkeit behalten. Von rein theoretischer Seite ist hiergegen kaum Bedenken zu erwarten und die S. 323 erwähnten Entwickelungen liessen sich ebenso gut auf feste, als auf flüssige Lösungen anwenden, stützen also die Gesetze des osmotischen Drucks auch für den hier betrachteten Fall. Aber auch die teilweise auf experimentellem Boden ruhende Beweisführung, welche zur Zeit für flüssige Lösungen gegeben wurde, kann auch hier schon Dienste leisten.

[1]) Langbein, Vollständiges Handbuch der galvanischen Metallniederschläge. 1889, S. 123, 124.

[2]) l. c.

Bei der Übereinstimmung, welche Colson zwischen Flüssigkeitsdiffusion und derjenigen des Kohlenstoffs in Eisen nachwies, ist auch in letzterem Falle die Proportionalität zwischen Diffusionsmenge und Konzentration wahrscheinlich geworden und also auch diejenige mit dem Diffusions- resp. osmotischen Druck, was dem für flüssige Lösungen jetzt schon ziemlich ausser Zweifel gestellten Boyleschen Gesetze entspricht. Wäre man berechtigt, den osmotischen Druck als kinetischen Ursprungs[1]) aufzufassen, so ist bei genügender Verdünnung unmittelbar auf Proportionalität zwischen Stosszahl, also Druck, und Konzentration zu schliessen.

Vom Boyleschen zu den anderen Gesetzen des osmotischen Drucks führt nun der einfachste Weg durch den Satz von Henry und es fragt sich also, ob auch bei festen Körpern Gase, deren Druck proportional, sich lösen. Die diesbezüglich gewonnenen Beobachtungen beziehen sich auf die Lösung von Wasserstoff in Palladium.[2]) Es stellte sich dabei heraus, dass dieselbe, zunächst unter Beibehaltung einer bestimmten Maximaltension (225 mm bei 100°), stattfindet, bis der Wasserstoffgehalt der Zusammensetzung Pd_2H entspricht; weitere Aufnahme ist nur bei allmählich steigendem Druck möglich. Diese Beobachtungen liessen sich dahin deuten, dass zunächst die erwähnte Verbindung, danach eine Lösung von Wasserstoff hierin entsteht. Verfolgen wir nun, in wie weit im letzteren Falle der Gehalt an gelöstem Gas dessen Druck (P) proportional ist, und ziehen wir dazu vom Gesamtgehalt (V) den der Formel Pd_2H entsprechenden Teil (600) ab, um den Quotienten $P:V-600$ zu beurteilen:

Geschmolzenes Palladium			Palladiumschwamm		
V	P	$P:V-600$	V	P	$P:V-600$
809	1428	6·8	775	715	4·1
743	909	6·4	743	493	3·5
700	598	6	718	361	3
672	454	6·3	684	247	3
642	353	8·4			

Thatsächlich sind die Quotienten $P:V-600$ nicht so weit von Gleichheit entfernt, dass bei Berücksichtigung von unbedingt noch in

[1]) Beiläufig sei bemerkt, dass, falls für Lösungen die Formel $PV=RT$ richtig ist, für $T=0$ auch $P=0$ sein muss; der osmotische Druck, beim eintretenden Ruhezustand verschwindend, kann also kaum anders als kinetischen Ursprungs sein.

[2]) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. 1874, 686.

Betracht kommenden Faktoren[1]) völlige Übereinstimmung ausgeschlossen ist, umsomehr, als in der einen Reihe die Werte von 6·8 auf 8·4 ansteigen, in der anderen aber von 4·1 auf 3 sinken. Dennoch ist es willkommen, dass dies experimentelle Ergebnis theoretisch ergänzt werden kann: Thomsen[2]) kommt nämlich bei konsequenter Durchführung von Hamiltons Prinzip, also aus rein mechanischen Gründen, zur Schlussfolgerung, dass „die in der Volumeinheit gelöste Gasmenge der Dichtigkeit des freien Gases proportional ist" und in dieser Beweisführung stehen feste und flüssige Lösungen einander gleich.

Bei Zugrundelegung des Henryschen Gesetzes lässt sich nun aber für feste Lösungen ganz wie für flüssige beweisen, dass der osmotische Druck bei derselben Konzentration und Temperatur dem Gasdruck gleich ist. Das diesbezüglich für flüssige Lösungen[3]) Erwähnte liesse sich hier buchstäblich wiederholen. Um jedoch die dann notwendigen Kreisprozesse mit festen Lösungen zu umgehen und die ganze Beweisführung zu vereinfachen, sei unter Zuhilfenahme der „freien Energie" dieselbe hier anders vorgeführt.

Man denke sich bei gegebener Temperatur zwei mit dem Gase im Gleichgewicht befindliche feste Gaslösungen (I und II), z. B. Wasserstoff in Palladiumwasserstoff; die Gewichtseinheit des Gases sei im nachfolgend angezeigten Volum vorhanden:

	I	II
Im Gase	v	$v + d.v$
In der Lösung	V	$V + d.V$

Dem Henryschen Gesetze entsprechend ist dann:

$$v : V = v + d.v : V + d.V, \text{ also } d.v : v = d.V : V.$$

Nun ist, wo Gleichgewicht besteht, die freie Energie als Gas und Lösung gleich; deren Änderung muss also ebenfalls dieselbe sein beim Übergang von I zu II, welche Änderung auf die in beiden Fällen freiwerdende Energie hinauskommt.

Dieselbe ist für die Gewichtseinheit des Gases, falls p dessen Druck ist, bei Anwesenheit der Gewichts- in der Volumeinheit:

$$\frac{p}{v} d.v.$$

---

[1]) Schon der Unterschied der Quotienten in den beiden Reihen beweist, dass nicht bei gleichem Druck gleich konzentrierte Lösungen erhalten wurden.

[2]) Anwendungen der Dynamik. 1889, S. 215.

[3]) Diese Zeitschr. **1**, 481.

Dieselbe ist für die gleiche Menge gelösten Gases:

$$\frac{P}{V} d.V,$$

falls P auch wieder bei der Konzentrationseinheit der osmotische Druck ist. Also wird:

$$\frac{p}{v} d.v = \frac{P}{V} d.V,$$

woraus sich, bei Einführung von:

$$d.v : v = d.V : V,$$

die Gleichheit von p und P ergiebt, das ist also die Gleichheit vom Gas- und osmotischen Druck bei derselben Konzentration.[1])

IV. Verminderung der Maximaltension bei festen Lösungen.

Nachdem die Anwendbarkeit der Gesetze vom osmotischen Druck auch für feste Lösungen wenigstens wahrscheinlich geworden ist, liegt es auf der Hand, diejenigen Schlüsse zu verfolgen, welche bei flüssigen Lösungen sich zur experimentellen Bestätigung und praktischen Verwertung eigneten.

Zunächst ist dann wohl die Verminderung der Maximaltension durch Aufnahme in Lösung zu berücksichtigen; dieselbe wurde auch bei festen Lösungen thatsächlich konstatiert. Von höchster Wichtigkeit sind die diesbezüglich durch von Hauer[2]) beiläufig gemachten Beobachtungen an unterschwefelsaurem Bleioxyd: die Leichtigkeit, womit dasselbe verwittert, die ziemlich bedeutende Maximaltension also, wird herabgedrückt durch isomorphe Mischung mit kleinen Mengen Kalk- oder Strontiansalz; ähnliches gilt für Eisenalaun bei isomorpher Hinzufügung von Thonerdealaun, und für Kupferformiat bei Aufnahme von den entsprechenden Baryt- und Strontiansalzen. Ausdrücklich sei dabei betont, dass es sich hier nicht um eine durch Mischung mit Körpern von kleiner Tension verursachte Spannungsabnahme handelt: die Mischungen zeigen eine geringere Tension resp. Neigung zum Verwittern, als beide der Bestandteile selbst.[3])

Diese Tensionsverminderung findet sich wieder in der Abnahme der Löslichkeit, der Lösungstension[4]); auch diesbezüglich zeigen isomorphe

[1]) Beiläufig sei erwähnt, dass die auf Henry's Satz sich beziehende Beweisführung sich nicht auf Gaslösungen beschränkt, sondern auf jeden andern (flüssigen oder festen) Körper anwendbar ist, falls nur dessen Dampf, unterhalb Maximaltension, im obigen Beweis eingeführt wird.

[2]) Verhandl. der Kaiserl. Königl. Geol. Reichsanstalt. 1877, 163.

[3]) Lehmann, Molekularphysik **2**, 57. [4]) Nernst, diese Zeitschr. **4**, 150.

Mischungen das zu erwartende Verhalten. Beim Zusammenbringen z. B. der gesättigten Lösungen von Ammoniakeisen- und Ammoniakthonerdealaun scheidet sich eine isomorphe Mischung beider Salze aus; dasselbe ist mit Kali- und Ammoniakalaun der Fall[1]).

Diesen Beobachtungen an festen Lösungen sei einiges über das Verhalten von wasserreichen Hydraten hinzugefügt, da dasselbe sich auffallend dem bei Lösungen zu erwartenden Verhältnissen anschliesst und dieselben also auch gewissermassen beleuchtet. Bei diesen Hydraten jedoch zeigt sich nicht nur Verminderung der Maximaltension, wie bei festen Lösungen vorauszusehen ist, sondern auch in quantitativer Hinsicht bemerkt man eine unverkennbare, wiewohl selbstverständlich nur entfernte Ähnlichkeit mit flüssigen Lösungen. Einerseits ist bei den Hydraten derart löslicher Körper, dass zur völligen Lösung das Krystallwasser genügt, direkte Vergleichung möglich; und dann zeigt die durchweg niedrigere Schmelztemperatur ($Na_2HPO_4 . 12\,H_2O$, Schm. 38°; $CaCl_2 . 6\,H_2O$, Schm. 30°; $SO_4H_2 . H_2O$, Schm. 8°) bei Berücksichtigung der Gleichheit in der Maximaltension von fest und flüssig beim Schmelzen, dass die Tension des Hydrats von derjenigen der gleich zusammengesetzten Lösung nicht weit entfernt ist: dass also in beiden ziemlich entsprechende Tensionsabnahme besteht beim Vergleich des Hydrats mit Eis und der Lösung mit Wasser. Daneben stellt sich eine schon ältere Bemerkung von Pareau,[2]) der in Bezug auf die damals untersuchten Krystallwassertensionen zeigte, wie auffallend dieselben bei gleichem Wassermolekülgehalt übereinstimmen und mit dessen Zunahme steigen; dies Verhalten entspricht also ganz dem jetzt bei verdünnten Lösungen gefundenen, wo ebenfalls die pro Molekül des gelösten Körpers vorhandene Wassermolekülzahl die Tension, und zwar in demselben Sinne, beherrscht. Als Belege wurden damals die mit anderthalb Wassermolekül krystallisierenden Salze $U_2(SO_4)_3 . 1\,^1/_2\,H_2O$ und $SrCl_2 . 1\,^1/_2\,H_2O$ angeführt, welche bei 50° beide eine Tension von 15 mm zeigten; auch bei denjenigen mit drei, $U_2(SO_4)_3 . 3\,H_2O$ und $CuSO_4 . 3\,H_2O$, fand sich dieselbe beiderseits zu etwa 30 mm, während nach den Untersuchungen von Wiedemann[3]) die mit sieben Wassermolekülen krystallisierenden Sulfate von *Mg*, *Zn*, *Co*, *Ni*, *Fe* ebenfalls ziemlich gleiche, bei Temperaturwechsel wiederholt sich schneidende Tensionskurven aufweisen, woraus sich bei 50° ein zwischen 75 und 80 mm liegender Wert ergiebt. Aus den seitdem bekannt gewordenen Zahlen liesse sich einiges

[1]) Klocke, Groth's Zeitschr. f. Krystallographie 2.
[2]) De pomp-barometer. Inaug.-Diss. 1878, S. 67.
[3]) Poggendorff, Jubelband.

zur Stütze, anderes allerdings in Widerspruch mit Pareaus auch von ihm selbst nur als erste Annäherung gegebenem Satze hervorheben; dennoch bleibt die Bemerkung mit Rücksicht auf feste Lösungen immerhin beachtenswert, wofür, als zwischen festen Hydraten und flüssigen Lösungen stehend, nunmehr eine ähnliche Gesetzmässigkeit an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

V. Schmelzpunktssteigerung bei festen Lösungen.

Bei der grossen praktischen Bedeutung, welche die Schmelzbestimmung zur Kenntnis des Molekulargewichts erhalten hat, ist sie voraussichtlich auch für feste Lösungen von Bedeutung. Wie die Erstarrungstemperatur sinkt, falls die flüssige Substanz etwas in Lösung erhält, muss dieselbe steigen, falls eine feste Lösung in Berührung mit rein flüssiger Substanz vorliegt. Beides folgt aus demselben Satz, dass der Schmelzpunkt die Temperatur ist, wobei die Maximaltensionen von fest und flüssig einander gleich kommen.

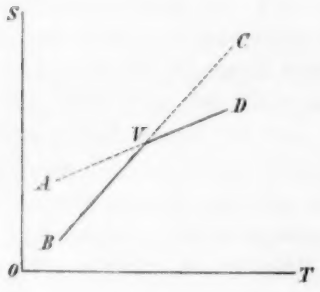


Fig. 1.

Um dies näher präzisieren und daraus weitere Konsequenzen ziehen zu können, seien die Maximaltensionen eines Körpers in der Nähe seines Schmelzpunkts dargestellt (Figur 1). Die diesbezügliche Kurve BVD zeigt da bekanntlich einen Knick V, welcher so aufzufassen ist, dass dort zwei Kurven, resp. für den festen (BVC) und den flüssigen (AVD) Zustand einander schneiden, wovon dann AV und VC als auf labile Zustände sich beziehend (Flüssigkeit unterhalb, fester Körper oberhalb des Schmelzpunkts) der Beobachtung schwer zugänglich sind. Handelt es sich nun um feste Substanz in Berührung mit einer Lösung, so bezieht sich jetzt AD auf die in letzterer verkleinerte Tension, V fällt also mehr links, der Schmelzpunkt sinkt; handelt es sich um feste Lösung in Berührung mit der flüssigen Substanz, so bezieht sich BC auf die verkleinerte Tension der ersteren, V fällt mehr rechts, der Schmelzpunkt steigt.

Diese notwendige Folgerung ist in ihrer einfachsten Form wohl nie beobachtet worden und wird auch voraussichtlich kaum zu verwirklichen sein, bei der Unmöglichkeit, eine feste Lösung zu reiner Flüssigkeit schmelzen zu lassen, falls letztere den in fester Lösung vorhandenen

Körper auch zu lösen vermag. Ist dies der Fall, und bei der im allgemeinen grösseren Fähigkeit zur Auflösung bei Flüssigkeiten im Vergleich mit festen Körpern ist kaum anderes zu erwarten, dann bleibt auch die Linie AD nicht an ihrem Platze und die Richtung der Verschiebung von V ist nicht im voraus bestimmbar. Mit anderen Worten, die eben theoretisch entwickelte Voraussetzung wäre nur zu verwirklichen bei einer Substanz, die fest eine andere wohl, flüssig dieselbe aber nicht zu lösen vermag.

Wo die einfache Erscheinung also kaum realisierbar ist, da steht jedoch eine Reihe von Schmelzpunktserhöhungen zur Verfügung, welche sich ganz der entwickelten Voraussetzung anschliessen, nur dass es sich da um wasserreiche Hydrate und nicht um feste Lösungen handelt. Die einfachsten darunter sind dann wohl die, welche zu reinem Wasser schmelzen, weil der als Hydrat vorhandene Körper nicht wasserlöslich ist; die oberhalb 0°, bei resp. 15° und 2°, liegenden Schmelzpunkte von Brommethyl-[1]) und Chloroformhydrat[2]) ($BrCH_3 . 20\,H_2O$ und $CHCl_3 . 18\,H_2O$) sind in dieser Beziehung beachtenswert. Handelt es sich um Hydrate von wasserlöslichen Körpern, so liegt die Sache weniger einfach, aber dennoch vollkommen den Erwartungen entsprechend: der Schmelzpunkt, z. B. von $Na_2HPO_4 . 12\,H_2O$, bei 30° liegend, ist jetzt zu vergleichen, nicht mit demjenigen von Eis, sondern mit der bedeutend niedriger liegenden Temperatur, wobei Eis in Berührung mit einer Lösung von der Zusammensetzung $Na_2HPO_4 . 12\,H_2O$ schmelzen würde. Dementsprechend lässt sich im allgemeinen das Krystallwasser der Hydrate entfernt vergleichen mit Eis, dessen Schmelzpunkt durch Anwesenheit von darin gelösten Körpern bedeutend oberhalb 0° gestiegen ist.

Während derartige Andeutungen von Schmelzpunktserhöhung bei festen Lösungen schon längst vorliegen, handelt es sich jetzt um eine Reihe neuerer Thatsachen, welche sich voraussichtlich auf eine ähnliche Erscheinung in verdünnten festen Lösungen beziehen und also für unsere Zwecke überaus wichtig sind. Mehrere neulich ausgeführte kryoskopische Bestimmungen haben nämlich zu Werten geführt, deren Abweichung vom theoretisch zu erwartenden kaum anders als durch Mitausscheidung des gelösten Körpers erklärlich ist. Es sei darum mehr im einzelnen verfolgt, welchen Einfluss derartige Bildung einer festen Lösung statt Krystallisation des reinen Lösungsmittels haben muss.

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. **18**, 297.
[2]) Compt. rend. **100**, 27.

Findet die Ausscheidung des gelösten Körpers als eines solchen *neben* dem Lösungsmittel statt, so tritt bekanntlich eine sehr einfache Erscheinung auf[1]); beim Überschreiten eines gewissen Gehalts sinkt durch weiteren Zusatz der Schmelzpunkt nicht mehr. Anders liegt es, falls *feste Lösung* ausfriert; aus dem Vorhergehenden ist sofort ersichtlich, dass dann ein zu hoher Schmelzpunkt, also eine abnorm kleine Depression, zu erwarten ist.

Es sei als nicht unwesentliches Charakteristikum hinzugefügt, dass die durch Ausfrieren fester Lösung veranlasste Abweichung, auf Grund theoretischer, sofort zu entwickelnder Überlegungen, nicht bei allmählicher Verdünnung zum Verschwinden kommt, wie es mit denjenigen, welche von Molekularattraktion und -volum oder von Dissociation herrühren, der Fall ist. Doch wird voraussichtlich, falls der feste Körper die gelöste Substanz aufzunehmen vermag, eine Teilung dieser letzteren zwischen festem und flüssigem Lösungsmittel eintreten, wie es im allgemeinen bei Anwendung zweier Lösungsmittel der Fall ist. Dann aber ist man zu folgender Konsequenz genötigt: In beistehender Figur 2, wo die Tensionen und Temperaturen nach OT und OS aufgetragen sind, seien AV und BV die Maximaltensionen des flüssigen und festen Lösungsmittels, also V der Schmelzpunkt. Ist nun im geschmolzenen Teil etwas gelöst, wodurch die Tension auf QD sinkt, so wird Q der Schmelzpunkt, QF die Depression. Enthält jedoch das sich Ausscheidende auch etwas in Lösung, so ist auch dessen Tension kleiner, z. B. CD und der Schmelzpunkt jetzt D, also die Depression nur DE. Für eine zweite, verdünntere Lösung ist dies alles entsprechend dargestellt: die Normaldepression $Q'F'$ sinkt auf $D'E'$. Unter der Voraussetzung, dass zwischen festem und flüssigem Lösungsmittel ein Teilungsverhältnis besteht und dass also die Konzentrationen des in beiden Zuständen Gelösten einander proportional sind, werden es auch die entsprechenden Tensionsverminderungen sein, also:

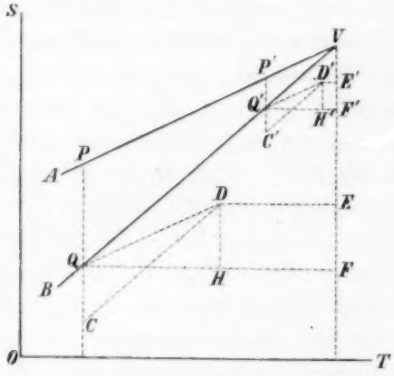


Fig. 2.

[1]) Beckmann, diese Zeitschr. **2**, 715.

$$PQ : QC = P'Q' : Q'C' = \text{konst.},$$

aber:

$$PQ : P'Q' = QF : Q'F' \quad \text{und} \quad QC : Q'C' = QH : Q'H',$$

also:

$$QH : QF = Q'H' : Q'F' \quad \text{und} \quad DE : QF = D'E' : Q'F' = \text{konst.}$$

oder in Worten: das Verhältnis zwischen der beobachteten Depression (DE und $D'E'$) und der theoretisch erwarteten (QF und $Q'F'$) ist bei jeder Konzentration dasselbe und also bleibt auch bei allmählich steigender Verdünnung die Depression und deren schliesslich zu erreichender Endwert gleichweit vom Normalwert entfernt.

Werden nun, bei Berücksichtigung dieser Schlussfolgerungen, die kryoskopischen Bestimmungen verfolgt, so stützen mehrere, speziell einige von Eykman[1]) und von Paternò[2]) gemachte allgemeine Bemerkungen und Einzelbetrachtungen die Vermutung, dass der gelöste Körper als feste Lösung mit zur Ausscheidung gelangt ist.

In erster Linie weist Eykman darauf hin, dass eine Ursache besteht, wodurch die Depression zu klein ausfällt, „praktisch würde es scheinen, als ob der genannte Einfluss auf die molekulare (nach $0{\cdot}02\frac{T^2}{W}$ berechnete) Depressionskonstante immer ein deprimierender sei“ (S. 509). „Die höchsten Zahlen stimmen am besten mit der aus den latenten Schmelzwärmen berechneten überein. Höhere Zahlen als diese theoretischen wurden überhaupt nicht erhalten, während mehrere weit kleiner waren“ (S. 510). Auch Paternò kommt bei Benzollösungen zu der Schlussfolgerung, dass die Depressionskonstante öfters unter dem berechneten Wert 53 liegt, betrachtet diesen Wert jedoch als den zuverlässigeren und schreibt deren Abnahme einem „cause disturbatrici“ zu (S. 37).

Nicht weniger wichtig ist eine weitere Bemerkung Eykmans, dass „es sich vom praktischen Standpunkte empfiehlt, womöglich ein solches Lösungsmittel zu wählen, welches eine grosse Lösungsfähigkeit für den betreffenden Körper besitzt“ (S. 512). Eben bei derartigen Lösungsmitteln ist zu erwarten, dass das Teilungsverhältnis zwischen fest und flüssig sehr zu Gunsten des letzteren ausfällt und also Abweichungen der in Rede stehenden Art zurücktreten.

In dritte Linie stellen sich einige Fälle von ungewöhnlich kleiner Depression, wo die Natur von Lösungsmittel und gelöster Substanz das Zusammenkrystallisieren sehr wahrscheinlich macht:

m-Kresol giebt in Phenol eine Depression von 48 statt 74 und

---

[1]) Diese Zeitsch. **4**, 497.

[2]) Gazz. chim. 1889.

auch Eykman weist da auf die hier beregte Vermutung hin, beifügend, dass Phenol sich durch Krystallisation schwer von seinen Homologen trennen lässt und dass auch *m*-Kresol durch einen Phenolkrystall zum Erstarren gebracht wird, also voraussichtlich damit isomorph ist (S. 509).

p-Bromphenol giebt in Phenol 67 statt 74 und, bei Vergleich mit den anderen Körpern, nach *m*-Kresol die kleinste Depression (S. 508).

Aldoxim giebt in Acetoxim $46^1/_2$ statt 55.

Urethylan giebt in Urethan zwar keinen sehr niedrigen, aber doch den niedrigsten Wert 48, während zehn nicht mit Urethan verwandte Körper 49 bis 51 ergaben.

Thiophen giebt nach Paternò in Benzol eine Depression von 34 statt 53 und es ist bekannt, dass letzteres durch Krystallisation nicht von ersterem zu befreien ist, mit anderen Worten, dass beide zusammen krystallisieren; auch die mit Benzol verwandten Körper Pyridin und Piperidin ergaben demselben Forscher 47 und 41 statt 53.

VI. Molekulargewichtsbestimmung bei festen Körpern.

Nachdem im Vorhergehenden die Thatsachen zusammengestellt sind, welche schon jetzt die Analogie zwischen festen und flüssigen Lösungen wahrscheinlich machen, liegt es nahe, sich nach Methoden umzusehen, welche die Molekulargewichtsbestimmung bei festen Körpern ermöglichen, umsomehr, als in dieser Beziehung schon einiges ausgeführt vorliegt.

Derartige Methoden haben überdies eine eigentümliche Bedeutung, weil es bei festen Körpern wahrscheinlich in vielen Fällen erlaubt sein wird, vom Molekulargewicht in Lösung auf das des festen Körpers selbst zu schliessen. Falls jedoch der gelöste Körper als isomorphe Mischung vorhanden ist, kann er als solcher, isoliert also, der beibehaltenen Krystallstruktur wegen, kaum andere Molekularstruktur besitzen als ihm isomorph gemischt zukam. Zur demnach in Aussicht stehenden Molekulargewichtsbestimmung fester Körper gesellt sich dann aber die der daraus beim Schmelzen erhaltenen Flüssigkeit: der Wert dafür muss zwischen den nunmehr für festen Zustand und Gas gefundenen liegen, resp. denselben gleich sein, falls diese beiden es sind. In dieser Weise scheint die Untersuchung der festen Lösung fähig zu sein, zum Endziel der ganzen Molekularstrukturfrage zu führen und bietet damit speziell auch für die Krystallographie nicht unwesentliches Interesse.

Zur Beurteilung der Methoden, welche in Aussicht stehen, seien dieselben anschliessend an die bei flüssigen Lösungen erprobten zusammengestellt. Abgesehen von der direkten Bestimmung des osmotischen Drucks, welche wohl bei festen Körpern unausführbar ist, handelt es

sich dann wesentlich um zwei Gruppen, je nachdem die Tension des gelösten Körpers oder diejenige des Lösungsmittels in Untersuchung kommt; letzterer gehören die bewährten Methoden von Raoult an.

Richtet die Untersuchung sich auf die Tension des gelösten Körpers, was auch bei festen Lösungen geschehen kann, so handelt es sich um die alleinige Frage, ob, Henrys Gesetz entsprechend, Proportionalität zwischen Gasdruck und Lösungskonzentration besteht; trifft solches zu, dann kommt dem gelösten Körper die Molekularformel des freien Gases zu und die Frage ist erledigt. Aus diesem Grunde ist es schon jetzt überaus wahrscheinlich, dass dem in Palladiumwasserstoff gelösten Wasserstoff die Formel H_2 zukommt, umsomehr bei der Bemerkung, dass auch hier, wie bei allen Molekulargewichtsbestimmungen, eine nur ziemlich gute Übereinstimmung schon entscheidend ist, da es sich um die Wahl zwischen weitliegenden Werten handelt. Hätte in vorliegendem Beispiel der fest gelöste Wasserstoff die Formel H_3, so wäre statt Proportionalität von Gasdruck und Lösungskonzentration folgende Beziehung zu erwarten:

$$\frac{\text{Gasdruck}^3}{\text{Lösungskonzentration}^2} = \text{konstant}\,^{1}).$$

Also würde sich dann der Quotient beider Grössen der Wurzel des Gasdrucks umgekehrt proportional verhalten. Nun sind in den S. 328 erwähnten Beobachtungen die Gasdrucke von 1428 auf 353, also auf ein Viertel herabgekommen, das Verhältnis von Gasdruck und Lösungskonzentration sollte also auf das doppelte gestiegen sein, während es sich nur von 6·8 auf 8·4 ändert und letztere Zahl, beim Vergleich mit den andern Ergebnissen, noch offenbar zu hoch ist. Die Voraussetzung einer Molekulargrösse H ist noch weniger mit den angeführten Daten in Einklang zu bringen und es bleibt kaum etwas anderes als die Annahme H_2 übrig.

---

[1]) In der S. 329 gegebenen Entwickelung bleibt dann:

$$\frac{p}{v}\,d\cdot v = \frac{P}{V}\,d\cdot V$$

bestehen, aber der Ausdruck des Henryschen Gesetzes:

$$d\cdot v : v = d\cdot V : V$$

ändert sich zu:

$$\frac{1}{v^3} : \frac{1}{V^3} = \text{Konstant, also } 3\,\frac{d\cdot v}{v} = 2\,\frac{d\cdot V}{V}$$

woraus:

$$P = {}^2/_3\,p$$

d. h. der osmotische Druck und also die Molekelzahl ist in Lösung $^2/_3$ bei gleichem Gehalt, also die Formel $^3/_2 H_2 = H_3$.

Eine zweite Methode schliesst sich der auf Tensionsbestimmung beim gelösten Körper beruhenden an, und hat für feste Körper voraussichtlich Bedeutung; sie bezieht sich auf das Verhältnis, welches beim Übergang in feste Lösung zwischen deren Konzentration und derjenigen der flüssigen Lösung besteht. Hat der gelöste Körper in beiden Zuständen dieselbe Molekulargrösse, so muss dies Verhältnis konstant sein, aus demselben Grunde, welcher die eben beregte dem Henryschen Gesetze entsprechende Proportionalität bedingt. Handelt es sich z. B., um einen Fall zu nehmen, worüber schon Daten (siehe unten) vorliegen, um Kenntnis der Molekularkonstitution von Thiophen, wie es fest mit Benzol zusammen auskrystallisiert, so hat man nur, bei bekanntem Gehalt zweier Lösungen von Thiophen in Benzol, die Zusammensetzung der sich ausscheidenden Krystalle zu bestimmen; Proportionalität im Gehalt an Thiophen im festen und flüssigen Teil weist dann auf gleiche Molekularkonstitution desselben in beiden hin.

Wiewohl diese Methode an und für sich noch ohne Anwendung dasteht, wird es sich zeigen, wie dieselbe, mit der jetzt anzuführenden verknüpft, erlaubt, einiges über die Molekularformel des festen, mit Benzol auskrystallisierenden Thiophens festzustellen. Es handelt sich hierbei um das Verfahren Raoults, das sich auf die Tension des Lösungsmittels bezieht und dieselbe entweder direkt oder durch Siede- und Gefrierbestimmung ermittelt. Mag auch für feste Lösungen die direkte Tensionsbestimmung fernerhin von Wert sein, die kryoskopische Methode scheint schon jetzt auch für feste Lösungen von praktischer Bedeutung zu sein. Die da zu erwartende Gefrierpunktssteigerung ist doch in einigen Fällen schon ziemlich sicher als Differenz zwischen gefundener Depression und theoretisch bestimmbarem Wert zu ermitteln. Speziell für Thiophen und *m*-Kresol scheint dies der Fall zu sein, da es sich dort wohl unbedingt um isomorphes Mitkrystallisieren handelt und eine sehr bedeutende Depressionsverminderung dadurch veranlasst wird. In der folgenden Tabelle sind die diesbezüglichen Werte zusammengestellt:

Thiophen in Benzol.

% (*p*)	Depression	Normalwert $\left(\frac{53}{15}p\right)$	Erhöhung (*E*)	$\frac{E}{p}$
0·847	0·34°	0·535°	0·195°	0·23
2·1	0·82°	1·325°	0·505°	0·24
2·84	1·085°	1·79°	0·705°	0·248
3·63	1·385°	2·29°	0·905°	0·249

m-Kresol in Phenol.[1])

% (p)	Depression	Normalwert $\left(\frac{72}{108}p\right)$	Erhöhung (E)	$\frac{E}{p}$
0·912	0·403°	0·608°	0·205°	0·225
2·92	1·3°	1·947°	0·647°	0·222
10·96	4·9°	7·307°	2·407°	0·22

Die noch fehlende Kenntnis der Zusammensetzung vom ausgeschiedenen Benzol und Phenol schliesst die Molekulargewichtsbestimmung auf dem beschriebenen Wege unter Anwendung der Formel $0.02\frac{T^2}{W}$ vorläufig aus. Dennoch erlaubt die Kombination dieser Methode mit der vorher beschriebenen eine ziemlich sichere Schlussfolgerung. Die hier gefundenen Gefrierpunktserhöhungen E zeigen sich nämlich auffallend dem Prozentgehalt der Lösung p proportional, wie es die angegebenen Quotienten $E:p$ ersehen lassen; dies macht aber in hohem Grade wahrscheinlich, dass der Prozentgehalt der ausgeschiedenen Krystalle an Thiophen resp. an *m*-Kresol demjenigen der resp. Lösungen proportional ist und dann erlaubt die oben gegebene Entwickelung auf gleiche Molekularkonstitution von Thiophen, in Benzol gelöst und damit auskrystallisiert, zu schliessen, während aus denselben Gründen *m*-Kresol, in Phenol gelöst und damit auskrystallisiert, dieselbe Molekulargrösse haben würde. Streng genommen wäre dann nur noch die Bestimmung dieser Molekulargrösse in Lösung durch Anwendung einer der anderen Raoultschen Methoden notwendig, um über das Molekulargewicht im festen Zustand Sicherheit zu erhalten.

[1]) Nach Privatmitteilung des Herrn Eykman.

Amsterdam, Februar 1890.

Gedanken über eine vielleicht vorhandene Möglichkeit, Molekulargewichte der Metalle nach zwei neuen Methoden zu bestimmen.

Von

V. von Türin.

Die erste Methode ist, die elektromotorische Kraft zu messen, die ein „einfaches“ galvanisches Element entwickelt, in welchem die eine Elektrode aus reinem Quecksilber, die andere aus (schwachem) Amalgam des Metalls (dessen Molekulargewicht man bestimmen will), der Elektrolyt aber aus einem Quecksilbersalze besteht, wobei dieses Salz in Gestalt einer wässerigen oder alkoholischen Lösung oder in geschmolzenem oder erweichtem Zustande zugesetzt werden kann.

Die zweite Methode ist, die elektromotorische Kraft zu messen, die ein „einfaches“ galvanisches Element entwickelt, in welchem die beiden Elektroden aus verschieden konzentrierten Amalgamen des gegebenen Metalls (dessen Molekulargewicht man bestimmen will), der Elektrolyt aber aus einem Salze desselben Metalls (nicht aus einem *Hg*-Salze, wie bei der ersten Methode) bestehen.

Die erste Methode kann nur für diejenigen Metalle gelten, welche durch *Hg* aus ihren Salzen gefällt werden, z. B. für *Ag*, *Au*, etc. Die zweite im Gegenteil nur für diejenigen, durch welche Quecksilber aus seinen Salzen gefällt wird, z. B. für *Zn*, *Cd*, etc.

Die beiden Methoden, obwohl sie auf den ersten Blick sehr ähnlich scheinen, sind wesentlich verschieden und bedürfen ganz verschiedener mathematischer Behandlung.

Analysieren wir zuerst die erste Methode und suchen wir den Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft unseres galvanischen Elements und dem Molekulargewicht des in Quecksilber gelösten Metalls (wir sagen „gelösten“, da, wie bekannt, Amalgame als Lösungen angesehen werden können). Um diesen Zusammenhang zu finden, stellen wir uns vor, wir haben zwei Gefässe *A* und *B*; *A* sei mit reinem Quecksilber gefüllt, *B* mit Amalgam des gegebenen

Metalls; es gehe ein Kreisprozess vor sich, dessen erste Hälfte darin bestehe, dass wir eine Gewichtseinheit Quecksilber aus *B* in *A* umkehrbar überführen, entweder dadurch, dass wir Quecksilber aus *B* verdampfen lassen, diesen Dampf in *A* leiten und da wieder zu Flüssigkeit zusammendrücken; oder „osmotisch" dadurch, dass wir flüssiges Quecksilber aus *B* in *A* durch eine „semipermeable Membrane" durchpressen. Wir setzen dabei voraus, dass *B* so viel Amalgam enthält, dass die Veränderung der Konzentration, welche dasselbe erleidet, ganz vernachlässigt werden darf. In der zweiten Hälfte unseres Kreisprozesses tauchen wir *A* und *B* in passendes *Hg*-Salz und setzen das so gebildete galvanische Element in eine Kette ein, welche je einen Elektromotor enthält. Dabei wollen wir noch Sorge tragen, dass der elektrische Strom so schwach sei, dass die nicht umkehrbare Joule-Lenzsche Wärme vernachlässigt werden dürfe. Indem unser galvanisches Element arbeitet, geht in seinem Innern der Strom von *A* zu *B* und infolge dessen wird auf *B* Quecksilber (aus Quecksilbersalz) ausgeschieden, das *Hg* aber des Gefässes *A* gelöst, d. h. als Resultate der Elektrolyse wird *Hg* aus *A* zu *B* zurückgebracht. Ist die ganze *Hg*-Menge, welche in der ersten Hälfte unseres Prozesses aus *B* zu *A* übergeführt worden war, aus *A* zu *B* zurückgekehrt, so ist unser Kreisprozess vollbracht.

„**Wenn** die elektrolytischen Vorgänge in unserem Falle umkehrbar geschehen, so ist unser Kreisprozess ein **umkehrbarer.**"[1])

Tragen wir noch Sorge, dass die Temperatur konstant bleibe, so muss nach dem bekannten Satze der Thermodynamik die durch den Kreisprozess gelieferte äussere Arbeit $= 0$ sein, folglich muss uns die zweite Hälfte unseres Kreisprozesses ebendieselbe Arbeitsmenge zurückliefern, welche wir in der ersten Hälfte ausgegeben. Da aber diese von uns verbrauchte Arbeit, wie bekannt, durch den Wert des Molekulargewichts des in *Hg* gelösten Metalls bedingt ist, so muss auch die uns gelieferte Arbeit sich in derselben Weise verhalten. Diese letzte Arbeit wird aber ausgedrückt durch das Produkt der elektromotorischen Kraft des Elements und der Elektrizitätsmenge, welche eine Gewichtseinheit Quecksilber aus *A* in *B* überführt. Diese Elektrizitätsmenge ist, wie es leicht zu sehen ist, gleich der umgekehrten Grösse

[1]) Damit die Methode gilt, ist es ausreichend aber auch notwendig, dass die angegebene Bedingung erfüllt sei; ob sie wirklich durch passende Wahl des Quecksilbersalzes erfüllt werden kann, das ist die Frage.

des elektrochemischen Äquivalents des Quecksilbers. Nun ist es leicht die Funktion zu finden, welche den Zusammenhang des zu bestimmenden Molekulargewichts und der elektromotorischen Kraft unseres Elements darstellt.

Wir wollen voraussetzen, dass in der ersten Hälfte unseres Kreisprozesses der Übergang des *Hg* aus *B* zu *A* nicht durch Verdampfung und Verflüssigung des *Hg*-Dampfes, sondern „osmotisch" geschieht, da in diesem Falle die Ausrechnung weniger weitläufig ist, und wählen wir zum Ausgang unserer Analyse die Gleichung:

$$x = \left(\frac{m}{V}\right) \cdot \left(\frac{28{\cdot}9 \,.\, 760}{1{\cdot}293}\right) \cdot \left(\frac{T}{273}\right) \qquad (1)\,^{1})$$

In dieser Gleichung stellt x den osmotischen Druck einer Lösung, in unserem Falle eines Amalgams, in Millimetern Quecksilber dar, m die Zahl der Kilogrammmolekeln der gelösten Substanz, welche in V Kubikmetern des Lösungsmittels enthalten sind; $\frac{m}{V}$ drückt also die Zahl der Kilogrammmolekeln der gelösten Substanz aus, welche in einem Kubikmeter des Lösungsmittels enthalten sind; 1·293 ist das Gewicht in Kilogramm eines Kubikmeters Luft bei 0° und 760 mm; 28·9 ist die zweifach genommene umgekehrte Grösse des spezifischen Gewichts von Wasserstoff in Bezug auf Luft; 273 ist die absolute Temperatur von 0°, T stellt die vorhandene absolute Temperatur dar. Derselbe osmotische Druck in Kilogrammen pro Quadratmeter gemessen, hätte einen 13·596 mal grösseren numerischen Betrag, d. h. wenn x unseren osmotischen Druck in Kilogrammen pro Quadratmeter darstellt, so ist $X = 13{\cdot}596\,x$, folglich:

$$X = 13{\cdot}596\,x = \left(\frac{m}{V}\right) \cdot \left(\frac{T}{273}\right) \cdot \left(\frac{13{\cdot}596 \,.\, 28{\cdot}9 \,.\, 760}{1{\cdot}293}\right).$$

Um 1 kg *Hg* aus *B* in *A* überzuführen, muss man eine Arbeit W ausgeben, die in Kilogrammometern $x \,.\, \frac{1}{13596}$ beträgt, wo $\frac{1}{13596}$ das Volumen eines Kilogramms Quecksilber in Kubikmetern ist, oder, indem wir für x seinen Wert aus (1′) einsetzen:

$$W = \left(\frac{m}{V}\right) \cdot \left(\frac{T}{273}\right) . 16{\cdot}987 \text{ Kilogrammometer.} \qquad (2)$$

Nun richten wir unsere Aufmerksamkeit auf die zweite Hälfte des

[1]) S. Svante Arrhenius, Diese Zeitschr. **3**, 115—129. Ich zitiere nach dem Journale „Russ. Phys. Chem. Gesellsch.", da die „Zeitschrift f. phys. Ch." mir zu verschaffen ganz und gar unmöglich gewesen.

Kreisprozesses. Bezeichnen wir die elektromotorische Kraft unseres Elements in *C.G.S.*-Einheiten mit E, so ist, wenn wir annehmen, dass wir nicht ein Mercuro-, sondern ein Mercuri-Salz haben, die beim Übergange eines Kilogramms Quecksilber aus A zu B geleistete Arbeit:

$$W' = 96430 \,.\, E \qquad Erg \quad (3)$$

wo 96430 die Elektrizitätsmenge in *C.G.S.*-Einheiten ist, welche dem Übergange eines Kilogramms Quecksilber entspricht (s. Everett, Units and Physical constants, p. 180).

Früher haben wir gesehen, dass die beiden Arbeitsmengen W und W' unter sich gleich sein müssen, folglich, da ein Kilogrammometer $= 9{\cdot}81 \times 10^7 \, Erg$ ist, erhalten wir:

$$E_{C.G.S.} = 1{\cdot}728 \times 10^4 . \left(\frac{m}{V}\right) \cdot \left(\frac{T}{273}\right) \qquad (4)$$

oder in Volt:

$$E_{Volt} = 1{\cdot}728 \times 10^{-4} . \left(\frac{m}{V}\right) \cdot \left(\frac{T}{273}\right) \qquad (4')$$

Versuchen wir z. B. den Wert der elektromotorischen Kraft zu finden, welchen das galvanische Element $Hg - HgCl^2 -$ Silberamalgam bei 0° entwickeln muss (d. h. bei $T = 273$), wenn die Konzentration des Amalgams eine solche ist, dass in einem Kubikmeter Quecksilber 200 kg Silber enthalten sind. Wenn die Ag-Molekel einatomig ist, so ist für unseren Fall $\left(\frac{m}{V}\right) = \frac{200}{197{\cdot}7}$, was in (4') eingesetzt giebt:

$$E_{Volt} = 3{\cdot}208 \times 10^{-4}.$$

Es ist vielleicht nicht sehr bequem elektromotorische Kräfte zu messen, die nur einige Zehntausendstel Volt betragen, mir scheint dennoch, dass es bei den jetzigen Mitteln keine Schwierigkeit bieten kann; übrigens ist volle Möglichkeit vorhanden, eine beliebige Anzahl Elemente zu einer Batterie zu gruppieren und auf diese Weise die zu messende elektromotorische Kraft beliebig zu steigern.

Ein galvanisches Element eines solchen Typus muss eine sehr charakteristische Eigenschaft besitzen. Wenn es bei konstanter Temperatur arbeitet, muss es von aussen Wärme absorbieren, und zwar in jedem Zeitelement eine Wärmemenge dQ, die genau gleich ist der von ihm während dieses Zeitelements gelieferten Arbeitsmenge dW. In dieser Hinsicht ist das Verhalten unseres galvanischen Elements ganz analog dem Verhalten eines sich isothermisch ausdehnenden idealen Gases.

Diese Eigenschaft folgt aus den Gleichungen (4) und (4'), welche lauten:

$$E = C.T \qquad (4'')$$

wo $C = \text{Konst.}$ Nach dem berühmten Satz von v. Helmholtz hat man aber die Gleichung:

$$dQ = T.\left(\frac{dE}{dT}\right).d\varepsilon, \qquad (5)$$

wo dQ die von aussen, während des gegebenen Zeitelements absorbierte Wärmemenge, $d\varepsilon$ die während desselben Zeitelements in Bewegung versetzte Elektrizitätsmenge darstellt. Für unseren Fall $\frac{dE}{dT} = C$, daraus $T.\frac{dE}{dT} = C.T$, d. h. nach $(4'') = E$. Indem wir nun in (5) E für $T.\frac{dE}{dT}$ einsetzen, erhalten wir $dQ = Ed\varepsilon$, oder, da $Ed\varepsilon = dW$,

$$dQ = dW, \qquad (6)$$

was wir eben zu beweisen hatten.

Wollen wir jetzt die zweite Methode analysieren, d. h. die Messung der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elements, in welchem die eine Elektrode aus verdünntem, die andere aus konzentriertem oder richtiger aus weniger verdünntem Amalgam[1]) des gegebenen Metalls, der Elektrolyt aber aus einem gelösten oder geschmolzenen oder erweichten Salze desselben Metalls (nicht aus einem *Hg*-Salze) besteht. Wir wiederholen nochmals bei dieser Gelegenheit, dass für Metalle, für welche die erste Methode nicht gilt, die zweite anwendbar ist, und vice versa. Arbeitet ein auf diese Weise gebildetes galvanisches Element, so wird infolge elektrochemischer Prozesse das Metall aus dem verdünnten zu dem konzentrierten Amalgam übergeführt. Die Wirkung solcher Elemente unterscheidet sich also sehr von der Wirkung der Elemente des ersten Typus: in jenem ging das Lösungsmittel aus unendlich verdünnter zu konzentrierter Lösung, in diesem aber geht die gelöste Substanz aus konzentrierter zu verdünnter Lösung über. Obwohl die beiden Reaktionen dieselbe Richtung haben, da beide die Konzentrationsunterschiede auszugleichen suchen, sind sie augenscheinlich wesentlich verschieden.

Für Elemente des zweiten Typus dürfen wir sämtliche Gleichungen anwenden, welche v. Helmholtz für Elemente gegeben, die aus zwei

[1]) Die beiden Amalgame sollen schwach sein, da die Formeln für Dampfdruckdepressionen, die wir im Folgenden brauchen werden, nur für schwache Lösungen (Amalgame) gelten.

in verschieden konzentrierte Lösungen eines Salzes eingesenkten Platten von dem im Salze enthaltenen Metall zusammengesetzt sind, d. h. für diejenigen galvanischen Elemente, die gebildet sind nach dem Schema:

Zn — verdünnte $ZnSO^4$-Lösung — konz. $ZnSO^4$-Lösung — *Zn*.[1])

Aber man muss vor Augen haben, dass in v. Helmholtzschen Elementen Überführung des Salzes aus konzentriertem zu verdünntem Elektrolyte das Resultat ist, die Elektroden aber dabei unverändert bleiben; denn die Überführung des Metalls selbst, welche von einer Elektrode zur andern, aus demselben Metall bestehenden dabei Platz findet, ist bedeutungslos. In unserem Falle aber bleibt im Gegenteil der Elektrolyt unverändert, die Elektroden, welche aus zwei verschieden konzentrierten Lösungen (Amalgamen) bestehen, verändern sich, indem das gelöste Metall aus konzentriertem zu verdünntem Amalgam übergeht. Da aber damit die v. Helmholtzschen Gleichungen gelten, es notwendig aber auch ausreichend ist, dass Überführung einer (irgend welcher) gelösten Substanz aus einer konzentrierten in eine verdünnte Lösung auf elektrolytischem Wege umkehrbar geschehe, und da diese Bedingung in unserem Fall erfüllt ist, **wenn** die elektrolytischen Prozesse dabei umkehrbar sind,[2]) so bietet dieser Unterschied kein Hindernis und wir dürfen v. Helmholtz' Gleichungen benutzen. In seiner bekannten Schrift hat v. Helmholtz[3]) für das Element:

Zn — Konzentrierte wässerige $ZnSO^4$-Lösung — Verdünnte wässerige $ZnSO^4$-Lösung — *Zn*

eine Formel für Temperaturen gegeben, die niedrig genug sind, um annehmen zu dürfen, dass der Zusammenhang des Volumens, des Druckes und der Temperatur des gesättigten Wasserdampfes ausgedrückt werden könne durch das Gesetz von Mariotte-Gay-Lussac:

$$\frac{PV}{T} = \text{Konst.} = \frac{P_0 V_0}{273},$$

wo P_0 und V_0 Werte von P und V für 0°, d. h. für $T = 273$ sind. Die v. Helmholtzsche Gleichung lautet:

$$E_{1\cdot 2} = Tq \cdot \left(\frac{P_0 V_0}{273}\right) \cdot \int_{h_1}^{h_2} h \left(\frac{\partial \, log_{nat} \, p_h}{dh}\right) dh \qquad (7)$$

[1]) Berlin. Monatsber. 1882, p. 825; Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität **II**, p. 873.

[2]) Sind dieselben nicht umkehrbar, dann ist die Methode unanwendbar.

[3]) v. Helmholz, l. c.; s. auch Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität **II**, p. 873 u. folg.

oder $$E_{1\cdot 2} = Tq \cdot \left(\frac{P_0 V_0}{273}\right) \cdot \int_{h_1}^{h_2} \left(\frac{h}{p_h}\right) \cdot \left(\frac{\partial p_h}{\partial h}\right) dh, \qquad (7')$$

wo $E_{1\cdot 2}$ die elektromotorische Kraft des Elements darstellt, T die absolute Temperatur, q die Gewichtsmenge des Salzes, welche durch die Elektrizitätseinheit aus der konzentrierten zur verdünnten Lösung übergeführt wird, h das Verhältnis zwischen der Zahl der Gewichtsteile H^2O und der Gewichtsteile $ZnSO^4$, p_h den Druck des gesättigten Wasserdampfes der Lösung bei T, welche den Verdünnungsgrad h hat, h_1 und h_2 die Werte von h für unsere zwei Lösungen, wobei sämtliche Grössen selbstverständlich in denselben Einheiten ausgedrückt sein müssen, z. B. in *C.G.S.*-Einheiten.[1]) Die Gleichungen (7) und (7') können wir für unser Element anwenden; man hat nur unter q die Menge des in Hg gelösten Metalls zu verstehen, welche durch eine Elektrizitätseinheit aus dem konzentrierten zu dem verdünnten Amalgam übergeführt wird, d. h. das elektrochemische Äquivalent dieses Metalls; unter V_0, P_0 das Volumen und den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes aus reinem Hg, d. h. für $h = \infty$, bei 0^0; unter h die Zahl der Gewichtseinheit Hg pro Gewichtseinheit des in Hg gelösten Metalls; unter p_h den Druck des gesättigten Hg-Dampfes, welcher dem gegebenen h, bei absoluter Temperatur T, gehört, wobei wieder vorausgesetzt ist, dass für Hg-Dampf bis zur Sättigung das Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz gilt, was für Temperaturen, die nicht allzu hoch sind, ganz erlaubt ist.

Die Integration vermögen wir wirklich auszuführen: Nach Arrhenius[2]) kann der Druck des gesättigten Dampfes einer Lösung durch die folgende Gleichung dargestellt werden:

$$p = P\left(\frac{1 - m}{n}\right), \qquad (8)$$

wo P der Druck des gesättigten Dampfes des reinen Lösungsmittels bei derselben Temperatur ist, und $\frac{m}{n}$ das Verhältnis der Zahl der Mo-

[1]) S. G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität **II**, p. 875. Formel (8), in welcher wir aber andere Buchstaben gesetzt: $\vartheta - T$, anstatt $m - q$; den Ausdruck: $\frac{P_0 V_0}{\theta}$, der in unserer Ausdrucksweise die Bedeutung $\frac{PV}{T}$ hätte (da P_0, V_0 von Wiedemann unseren P, V, nicht unseren P_0, V_0 entsprechen), haben wir durch den ihm gleichwertigen: $\frac{P_0 V_0}{273}$, ersetzt und h_0, h_1, resp. durch h_1, h_2.

[2]) Arrhenius, l. c.

lekeln der gelösten Substanz zur Zahl der Molekeln des Lösungsmittels, d. h. in unserer Bezeichnungsweise: $\frac{m}{n} = \left(\frac{1}{h}\right) \times$ mit dem Verhältnisse der Molekulargewichte des Lösungsmittels und der gelösten Substanz. Indem wir dieses Verhältnis durch k bezeichnen, erhalten wir:

$$\frac{m}{n} = \frac{k}{h}$$

und die Gleichung (8) wird:

$$p_h = P\left(1 - \frac{k}{h}\right), \tag{9}$$

woraus

$$\frac{dp_h}{dh} = \frac{Pk}{h^2}.$$

Indem wir diese Ausdrücke für p_h und $\frac{dp_h}{dh}$ in (7') setzen und die Integration ausführen, erhalten wir:

$$E_{1\cdot 2} = Tq \cdot \left(\frac{P_0 V_0}{273}\right) \cdot k \cdot log_{nat}\left[\frac{(h_2 - k)}{(h_1 - k)}\right] \tag{10}$$

oder annähernd, da h_1 und h_2 immer sehr gross sein sollen:

$$E_{1\cdot 2} = Tq \cdot \left(\frac{P_0 V_0}{273}\right) \cdot k\, log_{nat}\left(\frac{h_2}{h_1}\right). \tag{10'}$$

In *C. G. S.*-Einheiten ist $P_0 V_0 = 1{\cdot}339 \times 10^8$, also ist $\frac{P_0 V_0}{273} = 4{\cdot}1534 \times 10^5$.[1]) Indem wir diesen letzten Wert in (10') einsetzen, erhalten wir (im *C. G. S.*-System):

$$E_{1\cdot 2} = 4{\cdot}1534 \times 10^5 \cdot Tqk \cdot log_{nat}\left(\frac{h_1}{h_1}\right) \tag{10''}$$

oder

$$E_{1\cdot 2} = 1{\cdot}8038 \times 10^5 \cdot Tqk \cdot log_{vulg}\left(\frac{h_2}{h_1}\right). \tag{11}$$

---

[1]) Hier ist leicht auf folgende Weise abzuleiten — immer vorausgesetzt, dass das Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz bis zum Sättigungspunkte des Quecksilberdampfes gültig ist: 1 Kilogramm von (ungesättigtem) Quecksilberdampf unter dem Drucke einer Atmosphäre bei 0° muss das Volumen von $\left(\frac{28{\cdot}9}{199{\cdot}8.1{\cdot}293}\right)$ Kubikmetern einnehmen, wo 199·8 das Gewicht einer Molekel *Hg*-Dampfes darstellt. Folglich muss 1 Gramm *Hg*-Dampf unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur das Volumen von $\left(\frac{28{\cdot}9 \times 10^3}{199{\cdot}8.1{\cdot}293}\right)$ Kubikcentimetern einnehmen. Ferner, der Druck einer Atmosphäre beträgt in *C. G. S.*-Einheiten: $1{\cdot}0136 \times 10^6$; folglich erhalten wir für $P_0 V_0$ (in *C. G. S.*-System):

$$\left(\frac{P_0 V_0 = 28{\cdot}9.1{\cdot}0136 \times 10^5}{199{\cdot}8.1{\cdot}293}\right) = 1{\cdot}339 \times 10^8; \text{ also } \frac{P^0 V^0}{273} = 4{\cdot}1534 \times 10^8.$$

Wir wollen versuchen, die elektromotorische Kraft des Elements auszurechnen, in welchem die beiden Elektroden Zinkamalgame von Verdünnungsgraden $h_1 = 60$, $h_2 = 100$ sind; die Temperatur sei 0°, d. h. T sei $= 273$. Das elektrochemische Äquivalent des *Zn* ist, wie bekannt, 0·003367 in *C.G.S.* Indem wir diesen Wert für q in (11) einsetzen, erhalten wir: $E_{1\cdot 2} = 3{\cdot}6783 \times 10^4 . k$.

Wenn die Molekel von flüssigem *Hg* einatomig ist und ihr Gewicht also 199·8 beträgt, und wenn die Molekel von *Zn* auch einatomig ist, und also 64·88 wiegt, dann ist $k = \frac{199{\cdot}8}{64{\cdot}88} = 3{\cdot}0796$, und man muss haben:

$$E_{1\cdot 2} = 3{\cdot}6783 \times 3{\cdot}0796 \times 10^4 = 1{\cdot}1328 \times 10^5 \; C.G.S.$$

oder

$$E_{1\cdot 2} = 1{\cdot}1328 \times 10^{-3} \; Volt.$$

Ist aber die *Zn*-Molekel zweiatomig, wiegt sie also 129·76, so muss man haben:

$$E_{1\cdot 2} = 5{\cdot}664 \times 10^{-4} \; Volt.$$

Unsere Gleichungen führen zu Unsinn, wenn $h_2 = \infty$, d. h. wenn eines der Amalgame durch reines *Hg* ersetzt ist, wie es auch sein soll, da in diesem Falle die elektrolytischen Prozesse sicher nicht umkehrbar sind.

Über die Bestimmung der Molekularrefraktion fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben.

Von

F. Schütt

in Berlin.

I. Teil. Lösungen von Chlornatrium in Wasser.

Bei den bis dahin ausgeführten Untersuchungen über die Molekularrefraktion chemischer Verbindungen hat man sich fast ausschliesslich auf flüssige Substanzen beschränken müssen, deren Brechungsexponenten unmittelbar bestimmt werden können. Da von festen Körpern sich nur sehr wenige der direkten Beobachtung unterwerfen lassen, so wurde versucht, aus Lösungen derselben ihre spezifische Refraktion abzuleiten. Die Frage, wie weit es möglich ist, auf diesem Wege zu sicheren Resultaten zu gelangen, ist schon mehrfach behandelt worden, namentlich von: Gladstone, Philos. Transact., 1869, 13; Journ. chem. Societ., 1870, 111; v. d. Willigen, Mémoires de Phys., II, 70 (1869); III, 23 (1870); Kannonikoff, Journ. f. prakt. Chem., **31**, 321; Danorsky, Sitzungsber. der Wiener Akad., **82**, 148 (1880); Bedson und Williams Carlet, Ber. d. deutsch. ch. Ges., **14**, 2549; Lorenz, Wiedemanns Annal., 1880, 11; Wegner, Über die Molekularrefraktion der Haloidsalze, Inauguraldissert., Berlin 1889.

Die Untersuchungen dieser Forscher haben jedoch zu widersprechenden Resultaten geführt, und es herrscht über diesen Punkt noch völlige Unsicherheit. Die Ursache davon liegt teils darin, dass die angestellten Beobachtungen noch der nötigen Genauigkeit entbehren, um die Frage entscheiden zu können, teils darin, dass das Rechnungsverfahren noch nicht bestimmt festgestellt ist.

Ich habe deshalb diesen Gegenstand von neuem in Angriff genommen und teile zunächst in der vorliegenden Abhandlung diejenigen Resultate mit, welche sich aus der Bestimmung der Brechungsexponenten und Dichten von Kochsalzlösungen ergeben haben.

Die Aufgabe, welche ich mir gestellt hatte, war:

Unter Zugrundelegung folgender Ausdrücke für das spezifische Brechungsvermögen R:

1) $R=(n-1).\frac{1}{d}$ [Dale und Gladstone, Landolt]

2) $R=\frac{n^2-1}{n^2+2}.\frac{1}{d}$ [H. A. Lorentz, L. Lorenz]

3) $R=\frac{n^2-1}{n^2+x}.\frac{1}{d}$ [Ketteler]

1) festzustellen, bis zu welchem Grade von Sicherheit sich die spezifische Refraktion einer konzentrierten Kochsalzlösung aus Mischungen derselben mit Wasser ableiten lässt;

2) zu bestimmen, mit welcher Sicherheit die spezifische Refraktion des Chlornatriums sich aus seinen Lösungen herleiten lässt, und wie weit der so gefundene Wert mit den am festen Steinsalz beobachteten Werten übereinstimmt;

3) zu entscheiden, bis zu welchem Grade von Genauigkeit man imstande ist, die Brechungsexponenten einer beliebigen Kochsalzlösung zu berechnen, deren Prozentgehalt und Dichte gegeben ist, wenn die Dichte und die Brechungsexponenten des Wassers und einer konzentrierteren Kochsalzlösung als bekannt angenommen werden.

Bei der Bearbeitung dieser Fragen wurde der Grundsatz festgehalten, die Genauigkeit der Beobachtungen soweit zu treiben, als es mit den gegenwärtigen Hülfsmitteln überhaupt möglich ist, um so den Wert der Formeln von demjenigen des Versuches bestimmt unterscheiden zu können.

Beobachtungsmethode und benutzte Apparate.

1) Zur Herstellung der Lösungen wurde chemisch reines Salz benutzt, welches selbst bei tagelangem Stehen an der Luft keine Gewichtszunahme erfuhr. Dasselbe wurde in mit Glasstöpseln verschliessbaren Kölbchen abgewogen und mit Wasser zusammengebracht. Die Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum geschah mit Hülfe der in den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein gegebenen Korrektionswerten R, welche bei 18° streng nur für den Druck von 752 mm gelten. Da jedoch der Reduktionsfehler bei Druckänderungen bis 740 mm und bis 765 mm auch bei den konzentrierten Lösungen erst denselben Einfluss ausübt, wie ein Wägefehler des Chlornatriums von 0·0001 g, so konnte von der Berücksichtigung des Barometerstandes Abstand genommen werden.

Bei allen Rechnungen kamen für die Grösse p (Prozentgehalt) die aus den reduzierten Wägungen berechneten Prozente in An-

wendung, während in die erste Kolumne der Tabellen die vollen, direkt abgewogenen Prozente, der besseren Übersicht wegen, eingeführt wurden.

2) Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde mit Hülfe eines U-förmigen Sprengelschen Pyknometers von beinahe 19 ccm Inhalt ausgeführt. Zur Messung der Temperatur des umgebenden Wasserbades diente ein in Fünftelgrade geteiltes Thermometer, welches auch bei der Bestimmung der Brechungsexponenten die Temperatur der Flüssigkeit im Prisma angab. Hier wie dort wurde der gleiche Thermometerstand von 18° festgehalten. Durch Vergleich mit einem Normalthermometer ergab sich, dass demselben die wahre Temperatur 18·07° entsprach. Zur Reduktion des bei 18·07° ermittelten spezifischen Gewichtes der Lösungen auf das des Wassers bei 4° als Einheit wurde als Dichte des letzteren bei 18·07° der Wert 0·99866 angewandt. Die einzelnen Wägungen wurden in gleicher Weise wie oben auf den leeren Raum reduziert, nachdem festgestellt worden war, dass ein Reduktionsfehler infolge Nichtberücksichtigung des Barometerstandes bei der Wägung nur die sechste Dezimale des spezifischen Gewichtes beeinflussen konnte.

3) Zur Ermittelung der Brechungsexponenten der Flüssigkeiten war ich in der Lage, ein Spektrometer benutzen zu können, welches nach Angaben des Herrn Prof. Landolt in der Werkstätte von Hildebrand und Schramm zu Freiberg i. S. in äusserst vollendeter Ausführung hergestellt worden ist. Eine nähere Beschreibung desselben wird in der Zeitschrift für Instrumentenkunde erscheinen, ich beschränke mich daher auf folgende Angaben:

Der Teilkreis hat einen Durchmesser von 23 cm und ist an seinem Umfange von 5 zu 5 Minuten mit zugespitzten Strichen geteilt. Die Ablesung geschieht durch zwei um 180° voneinander entfernte Schätzmikroskope. Der mittlere Fehler einer Ablesung beträgt nach Bestimmungen durch Herrn Prof. Vogler $\pm 1{\cdot}6''$, nach einer von mir ausgeführten $\pm 2{\cdot}1''$, während der mittlere Fehler einer Winkelmessung nach Herrn Prof. Vogler $\pm 5{\cdot}9''$, nach von mir angestellten Versuchen $\pm 3{\cdot}4''$ beträgt. Der Teilkreis ist für sich allein drehbar, wodurch es möglich wird, jede Messung ohne Veränderung der Lage von Prisma und Fernrohr an beliebig vielen Stellen desselben zu wiederholen.

Ausser dem Kollimator und Beobachtungsfernrohr befand sich noch ein zweites, unabhängig vom ersteren, um dieselbe Axe bewegliches Fernrohr am Apparat, welches dazu diente, den brechenden Winkel des Prismas zu messen. Die Justierung dieser Fernrohre und des Prismen-

tischchens konnte nach der üblichen Methode leicht und sicher vollzogen werden.

Das benutzte Hohlprisma von C. A. Steinheil in München hatte einen brechenden Winkel von 60° und war mit planparallelen Adhäsionsplatten versehen, welche während der ganzen Versuchsreihe nicht abgenommen wurden. Zur Fixierung des Prismas auf dem Tischchen des Spektrometers dienten drei horizontale, an dem letzteren angebrachte Schräubchen.

Die Temperatur der Flüssigkeit im Prisma wurde mit Hülfe des bereits erwähnten Thermometers bestimmt. Dasselbe konnte mit einem Fernrohr bis auf etwa 0·03° abgelesen werden.

Um während der Beobachtungen am Spektrometer die Temperatur im Prisma möglichst konstant zu erhalten, habe ich die Temperatur des Zimmers so reguliert, dass sie sich ebenfalls innerhalb $\pm 0{\cdot}5°$ auf 18° konstant erhielt. Im Prisma änderte sich die Temperatur dann so wenig und so langsam, dass man ihren Wert zur Zeit einer Spektrometereinstellung leicht durch vorhergehendes und nachfolgendes Ablesen feststellen konnte. Besondere Versuche ergaben die Korrektionen, welche zur Reduktion auf die Normaltemperatur an den gefundenen Ablenkungswinkeln angebracht werden mussten. Eingestellt wurde auf das Minimum der Ablenkung nach beiden Seiten; eine Ablenkung durch die Verschlussplatten fand nicht statt. Als Lichtquelle diente eine Geisslersche Wasserstoffröhre und die durch Kalium, Natrium, Lithium und Thallium gefärbte Leuchtgasflamme.

Sämtliche Brechungsexponenten habe ich auf den leeren Raum bezogen unter Anwendung der Formel:

$$n = \mu + \mu . m,$$

worin μ den Brechungsexponenten der Flüssigkeit gegen Luft, m den Überschuss des Brechungsindex der Luft von 18° unter 760 mm Druck über die Einheit bezeichnet. Der Wert von m beträgt nach Lorenz[1]) für die einzelnen Spektrallinien:

Spektrallinie	m
Kalium (rot)	0·000271
Lithium	0·000272
Wasserstoff α	0·000272
Natrium	0·000273
Thallium	0·000274
Wasserstoff β	0·000275
Wasserstoff γ	0·000277

[1]) Landolt-Börnstein, physik.-chem. Tabellen.

Zur Beurteilung der Genauigkeit der Brechungsexponentenbestimmungen mag folgendes dienen:

Der unveränderliche Prismenwinkel (φ) wurde 11 mal zu verschiedenen Zeiten gemessen und als Mittelwert 60° 0′ 3·1″ gefunden. Die grösste Abweichung einer Einzelmessung von demselben betrug $\pm 5{\cdot}5''$. Nimmt man als möglichen Fehler des Mittelwertes $\frac{5{\cdot}5}{\sqrt{11}} = 1'7''$ an, so resultiert daraus ein möglicher Fehler der Brechungsexponenten von $+0{\cdot}000004$.

In ähnlicher Weise ergiebt sich für den Mittelwert aus den jedesmal ausgeführten 8—10 Messungen eines und desselben Ablenkungswinkels (δ) der mögliche Fehler zu 1·5″, wodurch eine Unsicherheit der Brechungsexponenten von $\pm 0{\cdot}000005$ entstehen kann.

Endlich ist aus mehreren Ursachen eine ungenaue Bestimmung der Temperatur der Flüssigkeit im Prisma nicht ausgeschlossen, die jedoch $\pm 0{\cdot}06°$ nicht übersteigen kann. Dieselbe könnte die Brechungsexponenten um $\pm 0{\cdot}000006$ verändern.

Durch Addition vorstehender Fehlergrössen ergiebt sich im ungünstigsten Falle eine Unsicherheit von $\pm 0{\cdot}000015$ für den Wert n.

4) Die Berechnung der spezifischen Refraktion. Nach der Landoltschen Regel ist sowohl für Mischungen als auch für chemische Verbindungen verschiedener Substanzen die spezifische Refraktion gleich der Summe der spezifischen Refraktionen ihrer Einzelbestandteile zu setzen.

Bezeichnet p den Prozentgehalt einer Kochsalzlösung an Chlornatrium, R' die spezifische Refraktion derselben Lösung, R die spezifische Refraktion des Chlornatriums, R'' die spezifische Refraktion des Wassers, so ist:

$$100\,R' = p\,.\,R + (100 - p)\,R''$$

oder

$$R = R'\,.\,\frac{100}{p} - R''\,.\,\frac{100 - p}{p}.$$

Bezeichnet ferner n den Brechungsexponenten der Kochsalzlösung (für bestimmte Wellenlänge), d die Dichte der Kochsalzlösung ($d\,18°/4°$), n_w den entsprechenden Brechungsexponenten des Wassers, d_w die Dichte des Wassers ($d\,18°/4° = 0{\cdot}99866$), so ist nach den früher erwähnten Formeln 1), 2), 3):

$$R' = \frac{n-1}{d} = \frac{n^2-1}{(n+2)\,d} = \frac{n^2-1}{(n^2+x)\,d}$$

$$R'' = \frac{n_w - 1}{d_w} = \frac{n_w{}^2 - 1}{(n_w{}^2 + 2)\,d_w} = \frac{n_w{}^2 - 1}{(n_w{}^2 + x)\,d_w}.$$

Durch Einführung dieser Werte erhält man:

$$\text{I.} \quad R_1 = \frac{n-1}{d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_w - 1}{d_w} \cdot \frac{100-p}{p},$$

$$\text{II.} \quad R_2 = \frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_w{}^2 - 1}{(n_w{}^2+2)\,d_w} \cdot \frac{100-p}{p},$$

$$\text{III.} \quad R_3 = \frac{n^2-1}{(n^2+x)\,d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_w{}^2 - 1}{(n_w{}^2+x)\,d_w} \cdot \frac{100-p}{p}.$$

Betrachtet man jedoch die Lösungen als Mischungen einer konzentrierteren Kochsalzlösung (in unserem Falle einer Lösung von 24·9886 % Kochsalz) mit verschiedenen Mengen Wasser, so gehen die Ausdrücke über in:

$$\text{IV.} \quad \mathfrak{R}_1 = \frac{n-1}{d} \cdot \frac{24{\cdot}9886}{p} - \frac{n_w - 1}{d_w} \cdot \frac{24{\cdot}9886 - p}{p}.$$

$$\text{V.} \quad \mathfrak{R}_2 = \frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} \cdot \frac{24{\cdot}9886}{p} - \frac{n_w{}^2 - 1}{(n_w{}^2+2)\,d_w} \cdot \frac{24{\cdot}9886 - p}{p}.$$

$$\text{VI.} \quad \mathfrak{R}_3 = \frac{n^2-1}{(n^2+x)\,d} \cdot \frac{24{\cdot}9886}{p} - \frac{n_w{}^2 - 1}{(n_w{}^2+x)\,d_w} \cdot \frac{24{\cdot}9886 - p}{p},$$

worin $\mathfrak{R}_1$, $\mathfrak{R}_2$, $\mathfrak{R}_3$ die spezifische Refraktion dieser Kochsalzlösung von 24·9886 % bezeichnet.

Bei den beiden Gleichungen, welche die Grösse x enthalten (R_3 und $\mathfrak{R}_3$) ist es von Wichtigkeit zu wissen, welchen numerischen Wert man dieser Unbekannten, ohne Rücksicht auf ihre sonstige Bedeutung, beizulegen habe. Es ergiebt sich dies aus folgender Betrachtung:

Es bedeute für eine bestimmte Spektrallinie: n den Brechungsexponenten, p den Prozentgehalt, d die Dichte einer Chlornatriumlösung; n' den Brechungsexponenten, p' den Prozentgehalt, d' die Dichte einer anderen Chlornatriumlösung, so ist:

$$R_3 = \frac{n^2-1}{(n^2+x)\,d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_w{}^2 - 1}{(n_w{}^2+x)\,d_w} \cdot \frac{100-p}{p}$$

$$R'_3 = \frac{n'^2-1}{(n'^2+x)\,d'} \cdot \frac{100}{p'} - \frac{n_w{}^2 - 1}{(n_w{}^2+x)\,d_w} \cdot \frac{100-p'}{p'}.$$

Da aber das spezifische Brechungsvermögen eines Salzes, aus verschiedenen Lösungen berechnet, gleich bleiben soll (hier R_3 und R'_3), ergiebt sich der Wert von x, welcher dieser Bedingung entspricht, aus der Gleichsetzung der beiden rechten Seiten vorstehender Ausdrücke. Die neue Gleichung, nach x aufgelöst, ergiebt:

$$x = -\frac{a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 - b},$$

worin zu setzen ist:

$$a = \frac{\alpha \cdot (n_w^2 + n'^2) + (\delta - \beta)(n^2 + n'^2) - \gamma \cdot (n^2 + n_w^2)}{\alpha + \delta - \beta - \gamma},$$

$$b = \frac{\alpha \cdot n_w^2 n'^2 + (\delta - \beta) n^2 n'^2 - \gamma n^2 n_w^2}{\alpha + \delta - \beta - \gamma},$$

worin bedeutet:

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{d} \cdot \frac{100}{p}; \quad \beta = \frac{n_w^2 - 1}{d_w} \cdot \frac{100 - p}{p};$$

$$\gamma = \frac{n'^2 - 1}{d'} \cdot \frac{100}{p'}; \quad \delta = \frac{n_w^2 - 1}{d_w} \cdot \frac{100 - p'}{p'}.$$

Berechnet man x nicht für die spezifische Refraktion des Chlornatriums aus R_3, sondern für die der 24·9886 prozentigen Chlornatriumlösung aus $\mathfrak{R}_3$, so ergiebt sich der gleiche Wert, nur mit dem Unterschiede, dass die Zahl 100 in den Faktoren α, β, γ und δ durch 24·9886 zu ersetzen ist, wodurch jedoch der numerische Wert von x nicht alteriert wird.

Ebenso zeigt der letztere keine nennenswerten Abweichungen, wenn man ihn aus verschiedenen Spektrallinien je zweier gleicher Lösungen ableitet. Anders verhält es sich aber, wenn man verschiedene Lösungen miteinander kombiniert. So beträgt z. B.:

Prozentgehalt der kombinierten Lösungen	x
25 und 20	0·32
25 und 15	0·52
25 und 10	0·76
25 und 5	0·83
25 und 3	0·72
25 und 2	0·63
25 und 1	0·70

Man müsste x also zu einer Variablen machen, um aus allen Lösungen die gleiche spezifische Refraktion für das Chlornatrium (resp. dessen konzentrierteste Lösung) zu erhalten.

Ein Versuch hat gezeigt, dass es nicht schwierig ist, auf diesem Wege zum Ziele zu gelangen. Eine solche Anpassung einer allgemeinen Formel an einen speziellen Fall dürfte jedoch ohne allgemeineres Interesse sein, ich habe deshalb von einer Weiterverfolgung Abstand genommen und aus den Werten von x denjenigen gewählt, welcher, als

Konstante für alle Lösungen benutzt, die möglichst kleinsten Schwankungen in der spezifischen Refraktion bedingt. Es ist der Wert $x = 0{\cdot}72$, welcher R_3 (und $\mathfrak{R}_3$) für die Lösungen mit 25 %, 11 %, 3 % und etwa 1 % Chlornatrium gleich werden lässt. Die Formeln lauten demnach:

$$\text{III. } R_3 = \frac{n^2-1}{(n^2+0{\cdot}72)\,d}\cdot\frac{100}{p} - \frac{n_w{}^2-1}{(n_w{}^2+0{\cdot}72)\,d_w}\cdot\frac{100-p}{p},$$

$$\text{VI. } \mathfrak{R}_3 = \frac{n^2-1}{(n^2+0{\cdot}72)\,d}\cdot\frac{24{\cdot}9886}{p} - \frac{n_w{}^2-1}{(n_w{}^2+0{\cdot}72)\,d_w}\cdot\frac{24{\cdot}9886-p}{p}.$$

A. Dichte und Brechungsexponenten der Kochsalzlösungen.

Tabelle I giebt in den beiden ersten Vertikalreihen den prozentischen Salzgehalt der verwendeten Lösungen, einerseits aus den Wägungen im lufterfüllten Raume hergeleitet, andererseits nach Reduktion derselben auf die Luftleere berechnet. Vertikalreihe 3 enthält die pyknometrisch gefundenen, Vertikalreihe 4 die aus der überstehenden, nach der Methode der kleinsten Quadrate aufgestellten Formel berechneten Dichten. Diese vierkonstantige Formel hat nur positive Glieder, ein Beweis für den bei steigendem Prozentgehalt immer stärker werdenden Dichtezuwachs.

Tabelle I.

Dichte der Kochsalzlösungen bei 18·07° verglichen mit Wasser von 4° als Einheit.

$D^{18}/_4 = 0{\cdot}99866 + 0{\cdot}007112\,p + 0{\cdot}00001175\,p^2 + 0{\cdot}000000344\,p^3$.

Prozente Chlornatrium abgewogen	Wahrer Prozentgehalt p (reduziert auf leeren Raum)	Dichte beobachtet	Dichte berechnet	Rechnung-Beobachtung
25	24·9886	1·18911	1·18908	— 0·00003
20	19·9903	1·14821	1·14827	+ 6
15	14·9921	1·10914	1·10909	— 5
10	9·99435	1·07124	1·07126	+ 2
5	4·99700	1·03454	1·03454	0
3	2·99816	1·02007	1·02010	+ 3
2	1·99875	1·01292	1·01292	0
1	0·99936	1·00579	1·00578	— 1
0·5	0·49968	1·00220	1·00221	+ 1
0·3	0·29981	1·00079	1·00079	0
0·1	0·09994	0·99936	0·99937	+ 1
0	0	0·99866	0·99866	0

Die weniger vollkommene Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung bei den salzreichen Lösungen rührt augenscheinlich daher, dass dieselben sich durch Wärme viel stärker ausdehnen als salzarme, mithin ein kleiner Fehler bei der Einstellung des Pyknometers auf 18° die Dichtebestimmung bei den ersteren stärker beeinflussen wird, als bei den letzteren.

Tabelle II enthält die beobachteten absoluten Brechungsexponenten des Wassers und der Salzlösungen (n). Mit Wasser wurde das Prisma dreimal neu gefüllt, zweimal mit ungekochtem, einmal mit frisch gekochtem, im luftfreien Raum erkalteten Wasser. Die drei erhaltenen Reihen der Brechungsexponenten zeigten keinen die Beobachtungsfehler übersteigenden Unterschied, aus welchem Grunde nur die Mittelwerte derselben in die Tabellen aufgenommen wurden. Auch die Brechungsexponenten der Salzlösungen sind die Mittel der aus zwei gleichen Lösungen erhaltenen Werte.

Tabelle II.

Beobachtete absolute Brechungsexponenten (n) von Kochsalzlösungen bei 18·07°.

Prozente Natrium-chlorid	Kalium	Lithium	Wasserstoff α	Natrium	Thallium	Wasserstoff β	Wasserstoff γ
25	1·373228	1·375573	1·375995	1·378270	1·380707	1·383599	1·387844
20	1·364120	1·366417	1·366813	1·368995	1·371306	1·374054	1·378092
15	1·355284	1·357478	1·357878	1·359957	1·362178	1·364792	1·368612
10	1·346535	1·348676	1·349042	1·351053	1·353164	1·355639	1·359267
5	1·337942	1·339998	1·340362	1·342280	1·344286	1·346649	1·350063
3	1·334517	1·336537	1·336895	1·338774	1·340757	1·343054	1·346405
2	1·332807	1·334821	1·335160	1·337045	1·338998	1·341267	1·344572
1	1·331073	1·333081	1·333430	1·335279	1·337217	1·339476	1·342738
0·5	1·330227	1·332207	1·332557	1·334420	1·336316	1·338569	1·341842
0·3	1·329871	1·331862	1·332199	1·334055	1·335963	1·338209	1·341458
0·1	1·329520	1·331502	1·331860	1·333691	1·335616	1·337854	1·341079
0·0	1·329344	1·331338	1·331685	1·333522	1·335432	1·337675	1·340908

Im Interesse der genauen Kenntnis der Brechungsexponenten des Wassers dürfte eine kurze Zusammenstellung der gegebenen Werte mit den bisher bekannten erwünscht sein. Den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein sind die folgenden Brechungsexponenten von Wasser gegen Luft (μ) nach verschiedenen Beobachtern entnommen. Die Werte n der Tabelle II wurden entsprechend in die Werte μ umgerechnet und folgende von mir in naher Übereinstimmung mit Ketteler[1]) beobachtete Änderung der Brechungsexponenten des Wassers mit der Temperatur in Rechnung gebracht:

Temperatur-Grenzen	Abnahme von μ für 1° Temperaturzunahme. Mittlere Wellenlänge
16°—17°	0·000075
17°—18°	0·000078
18°—19°	0·000081
19°—20°	0·000083

[1]) Wied. Ann. **33**, 1888.

Brechungsexponenten des Wassers gegen Luft bei 18°.

Spektrallinie	Landolt	Wüllner	Rühlmann	v. d. Willigen	Ketteler[1])	Schütt	Differenz. Einheiten d. 5. Dez. L−S	W−S	R−S	v. d. W−S	K−S
K						1·32898					
Li			1·33090		1·33126	1·33098			− 8		+ 28
Hα [*C*]	1·33130	1·33137		1·33131		1·33132	− 2	+ 5		− 1	
Na [*D*]			1·33309	1·33317	1·33343	1·33316			− 7	+ 1	+ 27
Tl			1·33501		1·33534	1·33507			− 6		+ 27
Hβ [*F*]	1·33733	1·33733		1·33731		1·33731	+ 2	+ 2		0	
Hγ	1·34062	1·34052				1·34054	+ 8	− 2			

Demnach stimmen nur die von v. d. Willigen gefundenen Werte völlig mit den meinigen überein.

Die beobachteten Brechungsexponenten der Salzlösungen von 0 bis 10 Prozent Gehalt lassen sich als lineare Funktion des Prozentgehaltes p darstellen und man erhält durch Vergleichung von Rechnung mit Beobachtung ein Urteil über ihre relative Genauigkeit. Folgendes Beispiel für die Linien *Li* und *Hβ* wird dies zeigen.

Absolute Brechungsexponenten der Salzlösungen bei 18·07°

$$\left.\begin{aligned} n_{Li} &= 1{\cdot}331341 + 0{\cdot}001733\,p \\ n_{H\beta} &= 1{\cdot}337673 + 0{\cdot}001796\,p \end{aligned}\right\} \quad 0 < p < 10.$$

Prozent Chlornatrium	Lithium n berechnet	n beobachtet	R−B	Wasserstoff β n berechnet	n beobachtet	R−B
10	1·34867	1·34868	−0·00001	1·35563	1·35564	−0·00001
5	1·34001	1·34000	+ 1	1·34665	1·34665	0
3	1·33654	1·33654	0	1·34306	1·34305	+ 1
2	1·33481	1·33482	− 1	1·34127	1·34127	0
1	1·33307	1·33308	− 1	1·33947	1·33948	− 1
0·5	1·33221	1·33221	0	1·33857	1·33857	0
0·3	1·33186	1·33186	0	1·33821	1·33821	0
0·1	1·33151	1·33150	+ 1	1·33785	1·33785	0
0·0	1·33134	1·33134	0	1·33767	1·33767	0

B. Spezifisches Brechungsvermögen einer konzentrierten Kochsalzlösung, abgeleitet aus verdünnten Lösungen.

Unter $\mathfrak{R}_1$, $\mathfrak{R}_2$ und $\mathfrak{R}_3$ in Tab. III, IV und V ist die spezifische Refraktion einer 25prozentigen Kochsalzlösung aus einer Reihe verschieden konzentrierter Lösungen nach den früher besprochenen Formeln abgeleitet worden. Die erste Horizontalreihe enthält in allen drei Tabellen die aus der 25prozentigen Lösung selbst abgeleitete Refraktionskonstante, mit der die darunterstehenden gleichbedeutenden Werte aus verdünnteren Lösungen verglichen werden sollen.

[1]) Wied. Ann. **33**, 1888.

Tabelle III.

$$\Re_1 = \frac{(n-1)}{d} \cdot \frac{24{\cdot}9886}{p} - \frac{n_w - 1}{d_w} \cdot \frac{24{\cdot}9886 - p}{p}$$

Prozent Natriumchlorid	*K*	*Li*	*Ha*	*Na*	*Tl*	*Hβ*	*Hγ*	$\Re_1$ Mittel
25	0·31388	0·31585	0·31620	0·31812	0·32017	0·32260	0·32617	0·3190
20	0·31394	0·31594	0·31628	0·31820	0·32024	0·32267	0·32626	0·3191
15	0·31403	0·31600	0·31636	0·31826	0·32033	0·32276	0·32634	0·3192
10	0·31404	0·31604	0·31637	0·31831	0·32037	0·32277	0·32638	0·3192
5	0·31416	0·31611	0·31648	0·31839	0·32043	0·32286	0·32642	0·3193
3	0·31433	0·31619	0·31656	0·31843	0·32060	0·32290	0·32653	0·3194
2	0·31447	0·31636	0·31655	0·31866	0·32076	0·32294	0·32649	0·3195
1	0·3144	0·3164	0·3167	0·3185	0·3208	0·3230	0·3264	0·3195
0·5	0·3153	0·3163	0·3168	0·3196	0·3205	0·3228	0·3274	0·3198
0·3	0·3152	0·3166	0·3160	0·3191	0·3206	0·3226	0·3266	0·3195
0·1	0·315	0·314	0·317	0·317	0·322	0·323	0·323	0·3187
Differenz $\Re_1$ 5% − $\Re_1$ 25%	0·00028	0·00026	0·00027	0·00027	0·00026	0·00026	0·00025	0·000265

Tabelle IV.

$$\Re_2 = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)\,d} \cdot \frac{24{\cdot}9886}{p} - \frac{n_w^2 - 1}{(n_w^2+2)\,d_w} \cdot \frac{24{\cdot}9886 - p}{p}$$

Prozent Natriumchlorid	*K*	*Li*	*Ha*	*Na*	*Tl*	*Hβ*	*Hγ*	$\Re_2$ Mittel	Mittel $\Re_2$ / Mittel $\Re_1$
25	0·19170	0·19278	0·19297	0·19401	0·19513	0·19644	0·19838	0·1945	0·6097
20	0·19175	0·19284	0·19303	0·19407	0·19518	0·19650	0·19844	0·1945	0·6095
15	0·19179	0·19286	0·19306	0·19410	0·19522	0·19654	0·19848	0·1946	0·6096
10	0·19179	0·19288	0·19306	0·19412	0·19524	0·19655	0·19850	0·1946	0·6096
5	0·19185	0·19291	0·19311	0·19415	0·19527	0·19659	0·19852	0·1946	0·6095
3	0·19193	0·19294	0·19315	0·19417	0·19535	0·19659	0·19857	0·1947	0·6096
2	0·1920	0·1931	0·1932	0·1943	0·1955	0·1966	0·1986	0·1948	0·6097
1	0·1920	0·1931	0·1932	0·1942	0·1955	0·1967	0·1985	0·1948	0·6097
0·5	0·1925	0·1931	0·1933	0·1949	0·1953	0·1966	0·1991	0·1950	0·6097
0·3	0·1924	0·1932	0·1929	0·1946	0·1953	0·1965	0·1986	0·1948	0·6097
0·1	0·193	0·192	0·193	0·194	0·196	0·197	0·197	0·1946	0·6106
Differenz $\Re_2$ 3% − $\Re_2$ 20%	0·00018	0·00010	0·00012	0·00010	0·00017	0·00009	0·00013	0·00013	

Tabelle V.

$$\Re_3 = \frac{n^2-1}{(n^2+0{\cdot}72)\,d} \cdot \frac{24{\cdot}9886}{p} - \frac{n_w^2 - 1}{(n_w^2+0{\cdot}72)\,d_w} \cdot \frac{24{\cdot}9886 - p}{p}.$$

Prozent Natriumchlorid	*K*	*Li*	*Ha*	*Na*	*Tl*	*Hβ*	*Hγ*	Mittel
25	0·28587	0·28724	0·28748	0·28881	0·29022	0·29189	0·29433	0·28941
20	0·28589	0·28728	0·28752	0·28885	0·29025	0·29192	0·29438	0·28944
15	0·28590	0·28726	0·28752	0·28883	0·29026	0·29193	0·29439	0·28944
10	0·28584	0·28723	0·28746	0·28881	0·29023	0·29189	0·29437	0·28940
5	0·28584	0·28719	0·28745	0·28877	0·29019	0·29187	0·29431	0·28937
3	0·28593	0·28721	0·28748	0·28877	0·29027	0·29186	0·29436	0·28941
2	0·28603	0·28734	0·28745	0·28892	0·29038	0·29186	0·29433	0·28947
1	0·2859	0·2873	0·2875	0·2888	0·2903	0·2919	0·2942	0·28941
0·5	0·2868	0·2875	0·2877	0·2898	0·2903	0·2919	0·2951	0·2899
0·3	0·2866	0·2875	0·2872	0·2891	0·2903	0·2917	0·2944	0 2895
0·1	0·287	0·286	0·288	0·288	0·292	0·292	0·293	0·2895
Differenz $\Re_3$ 20% − $\Re_3$ 5%	0·00005	0·00009	0·00007	0·00008	0·00006	0·00005	0·00007	0·00007

Aus Tabelle III und IV geht hervor, dass die spezifische Refraktion der 25prozentigen Lösung, nach Formel IV und V berechnet, mit steigender Verdünnung für alle Spektrallinien etwas zunimmt. Die nach Formel VI berechneten Refraktionskonstanten der Tabelle V hingegen zeigen nur geringe Schwankungen um die entsprechenden Werte der ersten Horizontalreihe. Um zu zeigen, dass dieses Verhalten durch die Wellenlänge nicht beeinflusst wird, wurde unter den einzelnen Tabellen noch die Differenz der $\mathfrak{R}$ je zweier beliebig gewählter Horizontalreihen aufgeführt, deren annähernde Konstanz mit wechselnder Lichtart dies deutlich beweist. Die rechts stehenden Mittelzahlen aus den einzelnen Horizontalreihen geben daher noch einen besseren Überblick über die Änderung der aus den verschiedenen Lösungen berechneten spezifischen Refraktion.

Demnach scheint es, als ob bereits $\mathfrak{R}_2$ gegenüber $\mathfrak{R}_1$ eine grössere Konstanz aufzuweisen hätte. Doch darf die absolute Grösse beider nicht vernachlässigt werden. Bildet man den Quotienten $\frac{\mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1}$ für jede einzelne Lösung, so müsste derselbe, wenn $\mathfrak{R}_2$ weniger zunähme als $\mathfrak{R}_1$, für die verdünnteren Lösungen immer kleiner werden. Aus Tabelle IV ersieht man, dass dies nicht der Fall ist, dass sich also $\mathfrak{R}_2$ so gut wie proportional mit $\mathfrak{R}_1$ ändert.

Aus den Lösungen mit 0·5 % bis 0·1 % Gehalt berechnet, nehmen $\mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}_2$ auffallend schnell ab, doch ist hieraus nicht auf eine wirkliche Abnahme der spezifischen Refraktion zu schliessen, da einerseits die Beobachtungsfehler bei diesen verdünnten Lösungen einen ausserordentlich grossen Einfluss auf die Berechnung der $\mathfrak{R}$ ausüben (eine Veränderung eines Brechungsexponenten um 0·00001 ändert den berechneten Wert von $\mathfrak{R}$ einer 0·3prozentigen Lösung um 0·00050), andererseits aber auch die nach Formel III berechneten Werte $\mathfrak{R}_3$ diese Abnahme nicht zeigen. Nimmt man die Werte $\mathfrak{R}_1$, $\mathfrak{R}_2$ und $\mathfrak{R}_3$ für die Lösung von 0·5 % als durch Beobachtungsfehler etwas zu hoch ausgefallen an, so verschwindet diese Unregelmässigkeit übrigens beinahe völlig.

Sieht man von den Lösungen mit weniger als 1 % Chlornatrium ab, so ergiebt sich: **Die spezifische Refraktion einer konzentrierten Kochsalzlösung kann aus jeder verdünnteren Lösung nach Formel IV und V bis auf $\frac{1}{615}$, nach Formel VI bis auf $\frac{1}{1823}$ ihres Betrages genau erhalten werden.**

C. Spezifisches Brechungsvermögen des wasserfreien Chlornatriums, abgeleitet aus seinen Lösungen.

In den folgenden Tabellen VI, VII und VIII ist die spezifische Refraktion des Chlornatriums R_1, R_2 und R_3 in analoger Weise nach den Formeln I, II und III berechnet worden. Die Einrichtung der Tabellen ist dieselbe, wie die der voraufgehenden.

Tabelle VI.

$$R_1 = \frac{n-1}{d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_w - 1}{d_w} \cdot \frac{100-p}{p}.$$

Prozent Natriumchlorid	K	Li	$H\alpha$	Na	Tl	$H\beta$	$H\gamma$	R_1 Mittel
25	0·26612	0·26802	0·26839	0·27052	0·27299	0·27598	0·28055	0·2718
20	0·26637	0·26839	0·26872	0·27087	0·27327	0·27627	0·28090	0·2721
15	0·26673	0·26860	0·26902	0·27111	0·27362	0·27659	0·28122	0·2724
10	0·26676	0·26878	0·26906	0·27128	0·27378	0·27667	0·28140	0·2725
5	0·26724	0·26905	0·26948	0·27161	0·27406	0·27705	0·28156	0·2728
3	0·2679	0·2693	0·2698	0·2717	0·2746	0·2771	0·2819	0·2732
2	0·2685	0·2701	0·2698	0·2727	0·2754	0·2774	0·2818	0·2736
1	0·2680	0·2700	0·2703	0·2721	0·2754	0·2776	0·2814	0·2735
0·5	0·272	0·270	0·270	0·276	0·274	0·277	0·285	0·2748
0·3	0·271	0·270	0·268	0·274	0·275	0·276	0·283	0·2738
0·1	0·271	0·260	0·271	0·266	0·281	0·277	0·270	0·2709
Differenz $R_1\,15\% - R_1\,25\%$	0·00061	0·00058	0·00065	0·00059	0·00063	0·00063	0·00067	0·00062

Tabelle VII.

$$R_2 = \frac{n^2-1}{(n^2+2)d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n^2_w - 1}{(n^2_w+2)d_w} \cdot \frac{100-p}{p}.$$

Prozent Natriumchlorid	K	Li	$H\alpha$	Na	Tl	$H\beta$	$H\gamma$	R_2 Mittel	Mittel R_2 / Mittel R_1
25	0·15503	0·15596	0·15615	0·15723	0·15846	0·15997	0·16227	0·1579	0·5810
20	0·15521	0·15621	0·15637	0·15745	0·15867	0·16018	0·16252	0·1581	0·5810
15	0·15539	0·15631	0·15654	0·15758	0·15885	0·16036	0·16271	0·1583	0·5811
10	0·15540	0·15640	0·15654	0·15766	0·15893	0·16040	0·16281	0·1583	0·5809
5	0·15562	0·15651	0·15672	0·15780	0·15904	0·16057	0·16286	0·1585	0·5810
3	0·15601	0·15669	0·15693	0·15790	0·15942	0·16062	0·16311	0·1587	0·5809
2	0·1563	0·1571	0·1569	0·1584	0·1598	0·1607	0·1630	0·1589	0·5808
1	0·1561	0·1571	0·1572	0·1581	0·1598	0·1609	0·1628	0·1589	0·5810
0·5	0·158	0·157	0·157	0·160	0·159	0·160	0·165	0·1594	0·5801
0·3	0·158	0·158	0·156	0·159	0·159	0·160	0·163	0·1590	0·5807
0·1	0·158	0·151	0·157	0·155	0·163	0·160	0·156	0·1571	0·5799
Differenz $R_2\,5\% - R_2\,20\%$	0·00041	0·00030	0·00035	0·00035	0·00037	0·00039	0·00034	0·00036	

Tabelle VIII.

$$R_3 = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 0{\cdot}72)\,d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_w^2 - 1}{(n_w^2 + 0{\cdot}72)\,d_w} \cdot \frac{100 - p}{p}$$

Prozent Natriumchlorid	*K*	*Li*	*Hα*	*Na*	*Tl*	*Hβ*	*Hγ*	Mittel
25	0·21684	0·21790	0·21812	0·21935	0·22079	0·22255	0·22523	0·22011
20	0·21694	0·21807	0·21826	0·21951	0·22092	0·22268	0·22542	0·22026
15	0·21697	0·21800	0·21826	0·21946	0·22095	0·22271	0·22546	0·22026
10	0·21675	0·21789	0·21804	0·21934	0·22083	0·22253	0·22536	0·22010
5	0·21673	0·21771	0·21796	0·21920	0·22066	0·22245	0·22512	0·22000
3	0·21707	0·21779	0·21808	0·21916	0·22100	0·22237	0·22530	0·22011
2	0·2175	0·2183	0·2180	0·2198	0·2214	0·2225	0·2252	0·22037
1	0·2169	0·2180	0·2182	0·2191	0·2213	0·2225	0·2247	0·22010
0·5	0·2206	0·2186	0·2191	0·2230	0·2210	0·2225	0·2284	0·2219
0·3	0·220	0·219	0·217	0·221	0·221	0·222	0·226	0·2221
0·1	0·221	0·212	0·220	0·216	0·227	0·223	0·218	0·2219
Differenz R_3 20% — R_3 5%	0·00021	0·00036	0·00030	0·00031	0·00026	0·00023	0·00030	0·00028

Während die absolute Grösse der spezifischen Refraktion des Chlornatriums nach allen drei Formeln etwas geringer ist, als die seiner 25prozentigen Lösung, ist im Übrigen eine so vollkommene Ähnlichkeit mit den Zahlen der voraufgehenden Tabellen erkennbar, dass das an jener Stelle gesagte in allen Punkten auch hier gilt. Nur für die Beurteilung der Genauigkeit des berechneten spezifischen Brechungsvermögens giebt hier allein die Konstanz der erhaltenen Werte einen Massstab ab, da eine 100prozentige Chlornatriumlösung zum Vergleiche nicht existiert.

R_1 und R_2 erweisen sich, wie man an dem Quotienten $\frac{R_2}{R_1}$ ersieht, in gleicher Weise inkonstant, und zwar beträgt innerhalb der Lösungen von 25 % bis 1 % Gehalt die grösste Differenz zweier Werte $\frac{1}{150}$ ihres Betrages, während dieselbe Differenz für die Werte R_3 nur $\frac{1}{818}$ beträgt.

Vergleicht man diese Zahlen mit den entsprechenden, aus den Tabellen III, IV und V abgeleiteten, so kommt man zu dem Schlusse, dass die nach den analogen Formeln berechnete spezifische Refraktion des wasserfreien Chlornatriums vier- bis fünfmal so grosse Schwankungen aufweist, als die einer Lösung des Chlornatriums.

Es fragt sich nun, wie weit die aus den Lösungen abgeleitete spezifische Brechung des Chlornatriums mit derjenigen des Steinsalzes übereinstimmt. Da die Brechungsexponenten des Steinsalzes für die Linien H_α und H_β nach den sehr nahe übereinstimmenden Messungen von

Haagen[1]), Stefan[2]), Langley[3]) und Nanny Lagerborg[4]) als bekannt angesehen werden können, wäre es leicht, mit Hülfe der auch ziemlich genau bekannten Dichte des Steinsalzes die spezifische Refraktion desselben zu berechnen und mit der des gelösten Salzes zu vergleichen. Man ist jedoch nicht imstande, aus der Grösse der Differenz zwischen beiden Werten ein bestimmtes Urteil darüber abzugeben, ob diese Differenz nicht auch den Unvollkommenheiten der benutzten Formel zugeschrieben werden kann, ich habe deshalb den umgekehrten Weg eingeschlagen, aus recht verschiedenen Werten der berechneten spezifischen Refraktion des Chlornatriums und aus den bekannten, auf leeren Raum reduzierten Brechungsexponenten des Steinsalzes die dazu gehörige Dichte zu berechnen. Ist die aus den Lösungen abgeleitete spezifische Refraktion identisch mit der des festen Steinsalzes, so muss auch die berechnete Dichte innerhalb der Beobachtungsfehler mit der gefundenen übereinstimmen.

In der Tabelle IX stehen links die zur Rechnung benutzten Werte R_1, R_2 und R_3, erhalten aus den Lösungen mit 25 % und 1 % Gehalt für die Linien H_α und H_β; über den Vertikalspalten der für die Rechnung benutzte Brechungsexponent des Steinsalzes und der Name des Beobachters. Alle in den Formeln oder Beobachtungen enthaltenen Eigentümlichkeiten und Ungenauigkeiten müssen sich in den berechneten Dichten wieder zeigen.

Tabelle IX.

Dichte des Steinsalzes berechnet aus seinen Brechungsexponenten (n) und der spezifischen Refraktion des Chlornatriums in Lösung (R).

H_α

Werte von R		Stefan 19.5° $n = 1.54081$	Haagen 20° $n = 1.54088$	Langley 18° (reduz.) $n = 1.54109$	Lagerborg 18° (reduz.) $n = 1.54113$
R_1 25 %	0·2684	2·0149	2·0152	2·0159	2·0161
R_1 1 %	0·2703	2·0008	2·0010	2·0018	2·0019
R_2 25 %	0·1561	2·0125	2·0127	2·0133	2·0135
R_2 1 %	0·1572	1·9984	1·9986	1·9992	1·9994
R_3 25 %	0·2181	2·0362	2·0364	2·0369	2·0370
R_3 1 %	0·2182	2·0353	2·0355	2·0360	2·0361

[1]) Pogg. Ann. **131.** [2]) Wiener Sitzungsber. 63, II. [3]) Sillim. Journ. **3,** 477. 1885. [4]) Wiedemanns Beibl. (1889) S. 490.

H_β

Werte von R		Stefan 19.5° $n = 1.55355$	Haagen 20° $n = 1.55362$	Langley 18° (reduz.) $n = 155382$	Lagerborg 18° (reduz.) $n = 1.55388$
R_1	25%	0·2750	2·0129	2·0132	2·0139	2·0141
	1%	0·2776	1·9941	1·9943	1·9950	1·9952
R_2	25%	0·1600	2·0017	2·0019	2·0025	2·0027
	1%	0·1609	1·9905	1·9907	1·9913	1·9915
R_3	25%	0·2226	2·0265	2·0267	2·0272	2·0273
	1%	0·2225	2·0274	2·0276	2·0281	2·0282

Die benutzten Formeln lauten:

$$d = (n-1)\frac{1}{R_1} \qquad d = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{R_2} \qquad d = \frac{n^2-1}{n^2+0{\cdot}72}\cdot\frac{1}{R_3}.$$

Sämtliche berechnete Werte für das spezifische Gewicht des Steinsalzes liegen zwischen 1·990 und 2·037. Vergegenwärtigen wir uns aber, dass Haagen für das von ihm benutzte Steinsalz die Dichte 2·1492 bei 20°, Nanny Lagerborg 2·1697 bei 18° gefunden haben, dass ferner Retgers[1]) nach der Schwimmmethode neuerdings das spezifische Gewicht des reinen Chlornatriums zu 2·167 ermittelte, und dass nach allen besseren Bestimmungen für künstlich wie natürlich krystallisiertes Kochsalz ein Wert unter 2·14 ausgeschlossen erscheint, so geht aus dieser gänzlichen Verschiedenheit beider Werte hervor, dass das spezifische Brechungsvermögen des festen und gelösten Chlornatriums nicht das gleiche sein kann.

Ein Versuch, aus dem optischen Verhalten des Kochsalzes in seinen Lösungen irgend welche weiteren Schlüsse, etwa auf den Zerfall des Moleküls in seine Atome, ziehen zu wollen, muss entschieden als verfrüht bezeichnet werden, da wir, in Ermangelung eines streng konstanten Ausdruckes für das spezifische Brechungsvermögen, mit Ausnahme weniger Fälle, noch fast ganz im Unklaren darüber sind, ob sich eine Umlagerung, Vereinigung oder Trennung der Moleküle oder Atome auch stets optisch zu erkennen giebt, und ob einer Änderung der Refraktionskonstanten auch jedesmal eine Änderung der Atom- oder Molekularstruktur entspricht.

Einen Nutzen können die Refraktionskonstanten da, wo derartige Fragen nicht in Betracht kommen, dadurch bieten, dass sie die Möglichkeit gewähren, mit ihrer Hülfe die Brechungsexponenten jeder be-

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 4. 1889.

liebigen Mischung aus den bekannten Brechungsexponenten der Bestandteile zu berechnen, wozu wir im nächsten Abschnitte schreiten wollen.

D. Berechnung der Brechungsexponenten mit Hülfe einer Refraktionskonstante.

Bezeichnet man die Grössen:

$$\frac{n_w - 1}{d_w} \cdot \frac{24{\cdot}9886 - p}{p} \text{ mit } \alpha,$$

$$\frac{n_w^2 - 1}{(n_w^2 + 2)\, d_w} \cdot \frac{24{\cdot}9886 - p}{p} \text{ mit } \alpha',$$

$$\frac{n_w^2 - 1}{(n_w^2 + 0{\cdot}72)\, d_w} \cdot \frac{24{\cdot}9886 - p}{p} \text{ mit } \alpha'',$$

und

$$\frac{24{\cdot}9886}{pd} \text{ mit } \beta,$$

so sind die Refraktionskonstanten der 25prozentigen Lösung durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\mathfrak{R}_1 = (n-1)\beta - \alpha,$$

$$\mathfrak{R}_2 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \beta - \alpha',$$

$$\mathfrak{R}_3 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 0{\cdot}72} \cdot \beta - \alpha'';$$

daraus berechnet sich der Wert von n:

$$n = 1 + \frac{\alpha + \mathfrak{R}_1}{\beta}, \quad n = \sqrt{\frac{\beta + 2\alpha' + 2\mathfrak{R}_2}{\beta - \alpha' - \mathfrak{R}_2}},$$

$$n = \sqrt{\frac{\beta + 0{\cdot}72\,\alpha'' + 0{\cdot}72\,\mathfrak{R}_3}{\beta - \alpha'' - \mathfrak{R}_3}}.$$

Nach diesen drei Gleichungen wurden die n der Tabellen X, XI und XII aus der spezifischen Refraktion der 25prozentigen Lösung berechnet.

Die über den einzelnen Vertikalreihen angegebenen Werte von $\mathfrak{R}$ sind die als konstant angenommenen, aus der 25prozentigen Lösung selbst berechneten Zahlen der Tabellen III bis V. Neben den berechneten Brechungsexponenten ist die Differenz mit den beobachteten der Tabelle II in Einheiten der fünften Dezimale angegeben (s. Tab. S. 366).

Man erkennt zunächst, dass die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung durch die Wellenlänge des benutzten Lichtes nicht beeinflusst wird. Für die 25prozentige Lösung, deren spezifische Refraktion überall zu grunde gelegt wurde, muss diese Übereinstimmung

Tabelle X. $n = \frac{a + \mathfrak{R}_1}{\beta} + 1.$

Prozent Chlornatrium	K $\mathfrak{R}_1 = 0.313876$	R−B V. Decim.	Li $\mathfrak{R}_1 = 0.315848$	R−B V. Decim.	H_α $\mathfrak{R}_1 = 0.316203$	R−B V. Decim.	Na $\mathfrak{R}_1 = 0.318116$	R−B V. Decim.	Tl $\mathfrak{R}_1 = 0.320165$	R−B V. Decim.	H_β $\mathfrak{R}_1 = 0.322598$	R−B V. Decim.	H_γ $\mathfrak{R}_1 = 0.326167$	R−B V. Decim.
25	1·37323	0	1·37557	0	1·37600	0	1·37827	0	1·38071	0	1·38360	0	1·38784	0
20	1·36406	− 6	1·36633	− 8	1·36674	− 7	1·36892	− 8	1·37124	− 7	1·37399	− 7	1·37801	− 8
15	1·35518	−10	1·35738	−10	1·35777	−11	1·35986	−10	1·36208	−10	1·36469	−10	1·36850	−11
10	1·34647	− 7	1·34859	− 8	1·34897	− 7	1·35097	− 8	1·35308	− 8	1·35557	− 7	1·35918	− 9
5	1·33788	− 6	1·33995	− 5	1·34031	− 5	1·34223	− 5	1·34423	− 6	1·34659	− 6	1·35001	− 5
3	1·33446	− 5	1·33649	− 4	1·33685	− 4	1·33873	− 4	1·34071	− 5	1·34302	− 4	1·34636	− 4
2	1·33276	− 5	1·33478	− 4	1·33513	− 3	1·33700	− 4	1·33895	− 5	1·34123	− 3	1·34454	− 3
1	1·33105	− 2	1·33306	− 2	1·33341	− 2	1·33526	− 2	1·33719	− 3	1·33946	− 2	1·34272	− 2
0·5	1·33020	− 2	1·33220	− 1	1·33254	− 2	1·33439	− 3	1·33631	− 1	1·33856	− 1	1·34182	− 2
0·3	1·32986	− 1	1·33185	− 1	1·33220	0	1·33404	− 1	1·33596	0	1·33821	0	1·34145	− 1
0·1	1·32952	0	1·33151	+ 1	1·33186	0	1·33369	0	1·33561	0	1·33785	0	1·34109	+ 1

Tabelle XI. $n = \sqrt{\frac{\beta + 2\alpha' + 2\mathfrak{R}_2}{\beta - \alpha' - \mathfrak{R}_2}}.$

Prozent Chlornatrium	K $\mathfrak{R}_2 = 0.191700$	R−B V. Decim.	Li $\mathfrak{R}_2 = 0.192775$	R−B V. Decim.	H_α $\mathfrak{R}_2 = 0.192969$	R−B V. Decim.	Na $\mathfrak{R}_2 = 0.194010$	R−B V. Decim.	Tl $\mathfrak{R}_2 = 0.195123$	R−B V. Decim.	H_β $\mathfrak{R}_2 = 0.196443$	R−B V. Decim.	H_γ $\mathfrak{R}_2 = 0.198374$	R−B V. Decim.
25	1·37323	0	1·37557	0	1·37600	0	1·37827	0	1·38071	0	1·38360	0	1·38784	0
20	1·36404	− 8	1·36631	−10	1·36672	− 9	1·36890	− 9	1·37122	− 9	1·37397	− 8	1·37799	−10
15	1·35518	−10	1·35737	−11	1·35777	−11	1·35985	−10	1·36206	−11	1·36468	−11	1·36849	−12
10	1·34647	− 7	1·34859	− 8	1·34897	− 7	1·35097	− 8	1·35308	− 9	1·35556	− 8	1·35917	−10
5	1·33789	− 5	1·33995	− 5	1·34031	− 5	1·34222	− 6	1·34423	− 5	1·34660	− 5	1·35001	− 5
3	1·33447	− 5	1·33650	− 4	1·33685	− 4	1·33873	− 4	1·34070	− 5	1·34302	− 3	1·34636	− 4
2	1·33276	− 4	1·33478	− 4	1·33513	− 3	1·33700	− 4	1·33894	− 5	1·34124	− 3	1·34454	− 3
1	1·33105	− 2	1·33306	− 2	1·33341	− 2	1·33526	− 2	1·33720	− 2	1·33946	− 2	1·34273	− 1
0·5	1·33020	− 2	1·33219	− 2	1·33254	− 2	1·33438	− 3	1·33630	− 1	1·33856	− 1	1·34181	− 3
0·3	1·32986	− 1	1·33185	− 1	1·33220	0	1·33404	− 1	1·33596	0	1·33821	0	1·34145	− 1
0·1	1·32951	− 1	1·33151	+ 1	1·33186	0	1·33369	0	1·33561	− 1	1·33785	0	1·34109	+ 1

Tabelle XII.

Tabelle XII.

$$n = \sqrt{\frac{\beta + 0{\cdot}72\,\alpha'' + 0{\cdot}72\,\mathfrak{R}_3}{\beta - \alpha''\,\mathfrak{R}_3}}.$$

Prozent Chlornatrium	K $\mathfrak{R}_3 = 0{\cdot}285867$	R − B V. Decim.	Li $\mathfrak{R}_3 = 0{\cdot}287237$	R − B V. Decim.	$H\alpha$ $\mathfrak{R}_3 = 0{\cdot}287483$	R − B V. Decim.	$N\alpha$ $\mathfrak{R}_3 = 0{\cdot}288805$	R − B V. Decim.	Tl $\mathfrak{R}_3 = 0{\cdot}290220$	R − B V. Decim.	$H\beta$ $\mathfrak{R}_3 = 0{\cdot}291892$	R − B V. Decim.	$H\gamma$ $\mathfrak{R}_3 = 0{\cdot}294333$	R − B V. Decim.
25	1·37323	0	1·37557	0	1·37600	0	1·37827	0	1·38071	0	1·38360	0	1·38784	0
20	1·36409	− 3	1·36636	− 5	1·36677	− 4	1·36894	− 5	1·37126	− 4	1·37401	− 4	1·37803	− 6
15	1·35526	− 3	1·35745	− 3	1·35784	− 3	1·35993	− 3	1·36214	− 4	1·36475	− 4	1·36856	− 5
10	1·34655	+ 1	1·34868	0	1·34905	+ 1	1·35105	0	1·35316	0	1·35564	0	1·35925	− 2
5	1·33795	+ 1	1·34001	+ 1	1·34037	+ 1	1·34229	+ 1	1·34429	+ 1	1·34665	+ 1	1·35007	+ 1
3	1·33451	− 1	1·33654	0	1·33690	0	1·33876	− 1	1·34076	0	1·34305	0	1·34640	0
2	1·33279	− 1	1·33481	− 1	1·33516	0	1·33703	− 1	1·33898	− 2	1·34127	0	1·34457	0
1	1·33107	0	1·33308	0	1·33343	0	1·33528	0	1·33721	− 1	1·33948	0	1·34275	− 1
0·5	1·33020	− 2	1·33220	− 1	1·33255	− 1	1·33439	− 2	1·33631	0	1·33857	0	1·34182	− 2
0·3	1·32986	− 1	1·33186	0	1·33220	0	1·33405	0	1·33596	0	1·33821	0	1·34146	0
0·1	1·32951	− 1	1·33151	+ 1	1·33186	0	1·33369	0	1·33561	− 1	1·33785	0	1·34109	+ 1

eine vollkommene sein, für die folgenden Lösungen ergiebt jedoch die Berechnung zu kleine Werte: für Formel I und II (Tabelle X und XI) bis 0·00011, für Formel III (Tabelle XII) entsprechend der besseren Konstanz der Werte $\mathfrak{R}_3$, nur bis auf 0·00005. Auch macht sich hier wieder das früher beobachtete Zusammenfallen der spezifischen Refraktion $\mathfrak{R}_3$ für die Lösungen von 25, 11, 3 und 1 Prozent, durch entsprechende Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Brechungsexponenten bemerkbar, während die aus $\mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}_2$ berechneten Brechungsexponenten erst bei den ganz verdünnten Lösungen wieder befriedigende Übereinstimmung zeigen, bei denen selbst grosse Abweichungen der $\mathfrak{R}$ nur wenig Einfluss auf die Berechnung der Brechungsexponenten ausüben.

In ganz analoger Weise wurden in der folgenden Tabelle XIII die Brechungsexponenten der Salzlösungen für die Linien H_α und H_β aus der spezifischen Refraktion des wasserfreien Chlornatriums (R_1, R_2 und R_3, Tabelle VI bis VIII) unter Zugrundelegung der aus der 25prozentigen Lösung erhaltenen Werte als Konstanten berechnet.

Tabelle XIII.

Prozent Natriumchlorid	$n = 1 + \frac{a + R_1}{b}$				$n = \sqrt{\frac{b + 2a' + 2R_2}{b - a' - R_2}}$				$n = \sqrt{\frac{b + 0.72a'' + 0.72R_3}{b - a'' - R_3}}$			
	H_α R_1 =0.26833	Diff. V. Dec.	H_β R_1 =0.275982	Diff. V. Dec.	H_α R_2 =0.156154	Diff. V. Dec.	H_β R_2 =0.159970	Diff. V. Dec.	H_α R_3 =0.218116	Diff. V. Dec.	H_β R_3 =0.222548	Diff. V. Dec.
25	1·37600	0	1·38360	0	1·37600	0	1·38360	0	1·37600	0	1·38360	0
20	1·36674	— 7	1·37399	— 7	1·36672	— 9	1·37397	— 8	1·36677	— 4	1·37401	— 4
15	1·35777	—11	1·36469	—10	1·35777	—11	1·36468	—11	1·35784	— 3	1·36475	— 4
10	1·34897	— 7	1·35557	— 6	1·34897	— 7	1·35556	— 8	1·34905	+ 1	1·35564	0
5	1·34031	— 5	1·34659	— 5	1·34031	— 5	1·34660	— 5	1·34037	+ 1	1·34665	+ 1
3	1·33685	— 4	1·34302	— 4	1·33685	— 4	1·34302	— 3	1·33690	0	1·34305	0
2	1·33513	— 3	1·34124	— 3	1·33513	— 3	1·34124	— 3	1·33516	0	1·34127	0
1	1·33341	— 2	1·33946	— 2	1·33341	— 2	1·33946	— 2	1·33343	0	1·33948	0
0·5	1·33254	— 2	1·33856	— 1	1·33254	— 2	1·33856	— 1	1·33255	— 1	1·33857	0
0·3	1·33220	0	1·33821	0	1·33220	0	1·33821	0	1·33220	0	1·33821	0
0·1	1·33186	0	1·33785	0	1·33186	0	1·33785	0	1·33186	0	1·33785	0

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass die so erhaltenen Brechungsexponenten genau mit den entsprechenden, aus der spezifischen Refraktion der 25prozentigen Lösung in den vorhergehenden Tabellen abgeleiteten Brechungsindizes übereinstimmen, dass es also für die Berechnung der Brechungsexponenten von Salzlösungen gleichgültig ist, ob man neben der spezifischen Refraktion des Wassers noch die einer konzentrierteren Lösung des Salzes oder die aus der letzteren berechnete spezifische Refraktion des wasserfreien Salzes zu grunde legt. Wir haben also auf beiden Wegen das Resultat erhalten, dass die Brechungsexponenten von Kochsalzlösungen mit Hülfe der Formeln 1) und 2) bis auf etwa 11 Einheiten der fünften Dezimale, mit Hülfe der Formel 3) bis auf 5 Einheiten der fünften Dezimale genau berechnet werden können.

Diese Genauigkeit reicht für viele Zwecke aus, macht jedoch die Aufstellung eines noch vollkommneren Ausdruckes für die spezifische Refraktion sehr wünschenswert, um die Genauigkeit der Berechnung mit der erhöhten Genauigkeit der Beobachtung wieder in Einklang zu bringen.

Ehe dieses Ziel jedoch erreicht ist, kann mit Nutzen der schon mehrfach eingeschlagene Weg in Betracht gezogen werden, bei der Berechnung der Brechungsexponenten ganz von der Benutzung einer Refraktionskonstante abzusehen und dieselben allein aus dem Volumenverhältnis, in welchem die Bestandteile einer Mischung zu einander stehen und aus der Kontraktion oder Dilatation, welche bei der Mischung stattgefunden hat, zu berechnen.

Im folgenden soll auch diese Methode, welche von Grailich,[1]) Ostwald[2]) sowie neuerdings von Pulfrich[3]) und Buchkremer[4]) angewandt wurde, auf die Kochsalzlösungen Anwendung finden.

E. Berechnung der Brechungsexponenten von Kochsalzlösungen ohne Annahme einer spezifischen Refraktion.

Für eine beliebige Chlornatriumlösung bezeichne wie bisher: p den Prozentgehalt an Chlornatrium, d die Dichte, n den Brechungsexponenten; ausserdem: d_l die Dichte der 25prozentigen Lösung, n_l den Brechungsexponenten derselben, d_w die Dichte des Wassers, n_w den Brechungsexponenten des Wassers.

Die Volumeinheit einer Chlornatriumlösung von p Prozent Gehalt setzt sich zusammen aus:

(1) $v_l = \frac{d}{d_l} \cdot \frac{p}{25}$ Volumina 25prozentiger Chlornatriumlösung,

und: (2) $v_w = \frac{d}{d_w}\left(1 - \frac{p}{25}\right)$ Volumina Wasser.

$v_l + v_w = V =$ dem ursprünglichen Volumen der Bestandteile.

Da aus dem Volumen V die Volumeneinheit der Mischung entsteht, muss die bei der Vermischung eintretende Kontraktion $= V - 1$ sein, oder die Kontraktion der Volumeneinheit (C) ist:

$$C = \frac{V-1}{V} = 1 - \frac{1}{V}.$$

Die Grössen v_l, v_w, V und C sind für sämtliche Salzlösungen in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle XIV.

Prozentgehalt	v_l	v_w	V	C
20	0·772493	0·229982	1·002475	0·002470
15	0·559607	0·444287	1·003894	0·003882
10	0·360319	0·643659	1·003978	0·003963
5	0·173979	0·828773	1·002752	0·002744
3	0·102928	0·898898	1·001826	0·001823
2	0·068136	0·933150	1·001286	0·001284
1	0·033827	0·966854	1·000681	0·000680
0·5	0·016854	0·983485	1·000339	0·000339
0·3	0·010098	0·990110	1·000208	0·000208
0·1	0·003361	0·996705	1·000066	0·000066

[1]) Wien. Sitzungsber. **25**, 1857.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie II. S. 765.

[3]) Pulfrich, diese Zeitschr. **4**, 5. 1889.

[4]) Volumänderung beim Mischen von Flüssigkeiten, Inaug.-Diss. Bonn 1890.

Fände beim Vermischen der Salzlösung mit Wasser keine Kontraktion statt, so müsste der Brechungsexponent der neu entstandenen Lösung, deren Volum $= V$ wäre, zu denen der Komponenten in der einfachen Beziehung stehen:

$$NV = n_l \cdot v_l + n_w \cdot v_w,$$

$$N = \frac{n_l \cdot v_l + n_w \cdot v_w}{V}.$$

Berechnet man die Brechungsexponenten auf diese Weise, so erhält man Werte, welche hinter den beobachteten um ein Beträchtliches zurückbleiben. Tabelle XV giebt die Differenzen zwischen den beobachteten Brechungsexponenten (n) und den nach vorstehender Formel berechneten (N) im Sinne $n - N$.

Tabelle XV.

$n - N$

Prozentgehalt	Kalium	Lithium	Wasserstoff α	Natrium	Thallium	Wasserstoff β	Wasserstoff γ
20	0·000960	0·000992	0·000982	0·000991	0·000986	0·000991	0·001015
15	0·001478	0·001483	0·001494	0·001492	0·001508	0·001517	0·001540
10	0·001431	0·001462	0·001455	0·001472	0·001483	0·001482	0·001513
5	0·000984	0·000984	0·000989	0·000994	0·000998	0·001006	0·001011
3	0·000664	0·000654	0·000658	0·000654	0·000674	0·000661	0·000675
2	0·000477	0·000473	0·000458	0·000477	0·000485	0·000467	0·000470
1	0·000244	0·000248	0·000247	0·000245	0·000254	0·000249	0·000243
0·5	0·000144	0·000123	0·000125	0·000144	0·000122	0·000121	0·000143
0·3	0·000084	0·000078	0·000066	0·000082	0·000074	0·000071	0·000077
0·1	0·000028	0·000015	0·000026	0·000019	0·000031	0·000024	0·000016

Es liegt nahe, diese beobachtete Zunahme der brechenden Kraft nach der Mischung mit der beobachteten Abnahme des Volumens in Beziehung zu setzen, da beide derselben inneren Ursache ihre Entstehung verdanken. Setzt man Volumen und brechende Kraft einander umgekehrt proportional, so muss die Beziehung gelten:

$$\frac{1}{V} = \frac{N-1}{n-1},$$

und da:

$$C = 1 - \frac{1}{V},$$

ist auch:

$$C = 1 - \frac{N-1}{n-1} = \frac{n-1-N+1}{n-1},$$

$$C = \frac{n-N}{n-1}.$$

Inwieweit diese Beziehung für die einzelnen Lösungen und Spektrallinien zutrifft, zeigt die folgende Tabelle XVI, in der zunächst die

Werte C der Tabelle XIV wieder aufgeführt sind, sodann $\frac{n-N}{n-1}$ nebst dem Mittel dieses Wertes für jede Horizontalreihe, endlich auch der Quotient aus diesen Mittelwerten und der dazu gehörigen Kontraktion C.

Tabelle XVI.

Prozentgehalt	C	$\frac{n-N}{n-1}$								$\frac{n-N}{n-1}\cdot\frac{1}{C}$
		K	Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ	Mittel	
20	0·002470	0·00264	0·00271	0·00268	0·00268	0·00266	0·00265	0·00269	0·002672	1·081
15	0·003882	416	415	417	415	416	416	418	4162	1·072
10	0·003963	413	419	417	420	420	418	421	4183	1·056
5	0·002744	291	289	291	291	290	291	289	2902	1·058
3	0·001823	199	194	196	193	198	192	195	1953	1·071
2	0·001284	143	141	137	142	143	137	136	1399	1·089
1	0·000680	74	75	74	73	75	73	71	736	1·082
0·5	0·000339	43	37	38	43	36	36	42	393	1·159
0·3	0·000208	25	24	20	24	22	21	23	227	1·091
0·1	0·000066	8	5	8	6	9	7	5	68	1·030

Ein Einfluss der Wellenlänge des Lichtes auf den Quotienten $\frac{n-N}{n-1}$ ist mit Sicherheit nicht nachzuweisen, da ebensowohl eine Zu- wie Abnahme desselben vom äussersten Rot bis zum Violett wahrgenommen wird. — Beobachtungsfehler können Abweichungen bis zu 4 Einheiten der fünften Dezimale vom Mittelwerte hervorbringen. — Der Quotient $\frac{n-N}{n-1}\cdot\frac{1}{C}$ zeigt ferner, dass die vorher aufgestellte Gleichung $C=\frac{n-N}{n-1}$ für keine der Salzlösungen genau zutrifft, und dass die Grösse der vorhandenen Abweichung einer, wenn auch kleinen, periodischen Änderung unterworfen ist.

Ein Ausdruck von der Form:

$$\frac{n-N}{n-1}=a\,.\,C,$$

wie er von Pulfrich vorgeschlagen wurde, worin a den Mittelwert der Quotienten $\frac{N-n}{n-1}\cdot\frac{1}{C}$ mit Berücksichtigung ihres Gewichtes bezeichnet, stellt mithin das wahre Verhältnis von Kontraktion zu brechender Kraft nicht dar, er kann jedoch dazu dienen, um unter Annahme seiner Richtigkeit die Brechungsexponenten sehr annähernd zu berechnen. Aus Tabelle XVI folgt $a=1{\cdot}070$ und n ergiebt sich aus:

$$1-\frac{N-1}{n-1}=a\,.\,C$$

$$n - 1 = \frac{N - 1}{1 - aC}$$

Tabelle XVII enthält die Abweichungen der auf diesem Wege berechneten Brechungsexponenten von den beobachteten der Tabelle II nebst den Mittelwerten der einzelnen Horizontalreihen.

Tabelle XVII.

n berechnet — *n* beobachtet.

Proz. Chlornatrium	*K*	*Li*	H_α	*Na*	*Tl*	H_β	H_γ	Mittel
20	0·00000	−0·00002	−0·00001	−0·00002	−0·00001	0·00000	−0·00002	−0·000011
15	0	+ 1	− 1	0	0	0	− 1	− 1
10	+ 3	+ 2	+ 2	+ 2	+ 1	+ 3	+ 1	+ 20
5	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 2	+ 12
3	− 1	0	0	+ 1	− 1	+ 1	0	0
2	− 2	− 1	0	− 1	− 2	0	0	− 8
1	0	− 1	0	0	− 1	0	0	− 3
0·5	− 2	0	0	− 2	0	0	− 2	− 8
0·3	− 1	0	+ 1	− 1	0	0	0	− 1
0·1	0	+ 1	0	+ 1	− 1	0	+ 1	+ 1

Die Abweichungen von den beobachteten Brechungsexponenten übersteigen, trotzdem in ihnen noch ein deutlicher Gang erkennbar ist, nicht mehr 2 Einheiten der fünften Dezimale. Ein Einfluss der Dispersion auf die Übereinstimmung mit der Beobachtung macht sich nicht bemerkbar.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, die Resultate der vorstehenden Untersuchungen noch einmal kurz zusammenzufassen:

1) Von den bis dahin gebräuchlichen Ausdrücken eignet sich zur Darstellung der spezifischen Refraktion des Chlornatriums und seiner Lösungen die von Ketteler aufgestellte Formel 3) am besten.

2) Die spezifische Refraktion einer konzentrierten Chlornatriumlösung lässt sich mit Hülfe dieser Formel bis auf $\frac{1}{4\,8\,2\,3}$ ihres Betrages genau aus jeder beliebigen anderen Lösung mit über 1 % Gehalt berechnen.

3) Die spezifische Refraktion des Chlornatriums, aus beliebigen Lösungen mit über 1 % Gehalt abgeleitet, zeigt eine Übereinstimmung bis auf $\frac{1}{8\,4\,8}$ ihres Betrages. Die Sicherheit der Bestimmung liesse mithin eine Benutzung dieser Grösse zur Berechnung der Molekularrefraktion zu, doch ist die aus Lösungen berechnete, spezifische Refraktion nicht mit der des Chlornatriums im festen Zustande identisch.

4) Die Brechungsexponenten jeder beliebigen Chlornatriumlösung lassen sich mit Hülfe der Refraktionskonstante der Formel 3) bis auf

5 Einheiten der fünften Dezimale genau aus den Brechungsexponenten einer konzentrierteren Lösung und denen des Wassers berechnen.

5) Benutzt man für die Berechnung der Brechungsexponenten statt der spezifischen Refraktion die von Pulfrich vorgeschlagene Beziehung zwischen Kontraktion und brechender Kraft, so geht die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung bis auf 2 Einheiten der fünften Dezimale.

Eine weitere Untersuchung über das optische Verhalten von Mischungen, deren Bestandteile grössere Unterschiede in den Brechungsexponenten zeigen, als die oben gewählten, ist von mir bereits in Angriff genommen.

Berlin, Laboratorium des Herrn Prof. Landolt.

Über die Gesetze der Molekularvolumina und der Siedepunkte.

Von

C. M. Guldberg.

I.

Wie bekannt, vergleicht man die Molekularvolume der Flüssigkeiten bei den Temperaturen gleicher Dampfspannung und gewöhnlich bei den Siedetemperaturen. Es ist wohl unnötig, näher zu entwickeln, dass dieser Ausgangspunkt kein allgemeingültiges Gesetz geben kann. Die Molekularvolume sollen bei übereinstimmenden Zuständen verglichen werden, d. h., wenn man Druck, Volum und Temperatur in Teilen ihrer kritischen Werte ausdrückt. Dagegen wollen wir näher untersuchen, warum man derartige Regelmässigkeiten bei den Siedetemperaturen findet. Die Erklärung liegt in folgender Tab. 1, welche die absoluten Siedetemperaturen T, die absoluten kritischen Temperaturen T_1 und das Verhältnis $\frac{T}{T_1}$ enthält.

Tab. 1.

Substanz	Formel	T	T_1	$\frac{T}{T_1}$
Methylalkohol	CH_4O	334·5°	505·9°	0·661
Äthylalkohol	C_2H_6O	351·3	507·8	0·692
Propylalkohol	C_3H_8O	370·2	531	0·697
Isopropylalkohol	C_3H_8O	355·1	507·6	0·700
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	389	560·1	0·694
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	381	538	0·708
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	410	621	0·660
Allylalkohol	C_3H_6O	370	544·9	0·679
Äther	$C_4H_{10}O$	308	463	0·665
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	391	594·5	0·658
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	410	612·9	0·669
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	429	611	0·702
Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	327·3	504·5	0·649
Propylformiat	$C_4H_8O_2$	355	533·8	0·665
Isobutylformiat	$C_5H_{10}O_2$	370·9	551·2	0·673
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	329	504·3	0·652
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	348·7	517·6	0·674
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	373	549·3	0·679
Isobutylacetat	$C_6H_{12}O_2$	389·4	561·3	0·694

Substanz	Formel	T	T_1	$\frac{T}{T_1}$
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	352·9°	528·7°	0·667
Äthylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	371·6	545	0·681
Methylbutyrat	$C_5H_{10}O_2$	375	551	0·680
Äthylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	393	565·8	0·695
Äthylisobutyrat	$C_6H_{12}O_2$	386	553·4	0·698
Methylvalerat	$C_6H_{12}O_2$	390	566·7	0·688
Aceton	C_3H_6O	329·3	505·8	0·651
Acetaldehyd	C_2H_4O	294	441	0·667
Methan	CH_4	109	191·2	0·570
Äthylen	C_2H_4	163	282	0·578
Amylen	C_5H_{10}	307	474	0·648
Benzol	C_6H_6	353	553·6	0·638
Diallyl	C_6H_{10}	332	507·4	0·654
Toluol	C_7H_8	383	593·8	0·645
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	432	649	0·666
Ammoniak	NH_3	234·5	404	0·580
Methylamin	NH_2CH_3	271	428	0·633
Dimethylamin	$NH(CH_3)_2$	281	436	0·645
Trimethylamin	$N(CH_3)_3$	282·3	433·5	0·651
Äthylamin	$NH_2C_2H_5$	291·5	450	0·648
Diäthylamin	$NH(C_2H_5)_2$	330	489	0·675
Triäthylamin	$N(C_2H_5)_3$	362	532	0·680
Propylamin	$NH_2C_3H_7$	322	491	0·656
Dipropylamin	$NH(C_3H_7)_2$	370·4	550	0·673
Chlorwasserstoff	HCl	238	324·5	0·733
Methylchlorid	CH_3Cl	249·3	414·5	0·602
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	315	518	0·608
Chloroform	$CHCl_3$	333·2	533	0·625
Tetrachlorid	CCl_4	349·5	555	0·630
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	284	455·6	0·624
Propylchlorid	C_3H_7Cl	319·2	494	0·646
Äthylbromid	C_2H_5Br	312·1	499	0·626
Methyljodid	CH_3J	316·8	528	0·600
Äthyljodid	C_2H_5J	345	554	0·628
Stickoxydul	N_2O	183	309·4	0·591
Stickoxyd	NO	119·4	179·5	0·665
Untersalpetersäure	N_2O_4	295·5	444·2	0·665
Kohlenoxyd	CO	83	133·5	0·622
Kohlensäure	CO_2	194	304	0·638
Schweflige Säure	SO_2	263	428·4	0·614
Schwefelwasserstoff	H_2S	211·2	373·2	0·566
Schwefelkohlenstoff	CS_2	319·3	545·4	0·586
Cyan	C_2N_2	252	397	0·635
Sauerstoff	O_2	91·6	154·2	0·594
Stickstoff	N_2	78·6	127	0·619

Wie man sieht, ist das Verhältnis $\frac{T}{T_1}$ nicht konstant, und die Siedetemperaturen sind also nicht übereinstimmende Temperaturen; dagegen findet man das merkwürdige Resultat, dass sämtliche Werte von $\frac{T}{T_1}$ sich nicht sehr entfernen von einem Mittelwert, ca. $\frac{2}{3}$.

Man kann hieraus den Schluss ziehen, dass Grössen, die sich nur langsam mit der Temperatur ändern, bei ihrem Siedepunkte angenähert

in übereinstimmenden Zuständen betrachtet werden können. Eine derartige Grösse ist das Molekularvolum, und man kann folglich erwarten, dass die Regelmässigkeiten der Molekularvolume bei den Siedetemperaturen angenähert stattfinden.

Es giebt auch eine andere Grösse derselben Art, nämlich die Verdampfungswärme. Bezeichnet r die Verdampfungswärme, m das Molekulargewicht, so stellen mehrere Verfasser die Formel auf

$$\frac{mr}{T} = 21. \tag{1}$$

Die Erklärung dieser Formel ist folgende. Aus der allgemeinen Zustandsgleichung leitet man die Gleichung her:

$$\frac{mr}{T_1} = \psi\left(\frac{T}{T_1}\right), \tag{2}$$

wo ψ eine noch unbekannte Funktion bezeichnet. Bei Vergleichung verschiedener Flüssigkeiten findet man durch graphische Interpolation

$$\psi\left(\frac{2}{3}\right) = 14,$$

und folglich gilt bei dem Siedepunkt angenähert

$$\frac{mr}{T_1} = 14.$$

Führt man $\frac{T}{T_1} = \frac{2}{3}$ ein, so erhält man die Gleichung (1).

Für Grössen, die sich rasch mit der Temperatur ändern, kann man die Siedetemperaturen selbst nicht angenähert als übereinstimmende Temperaturen betrachten. Ein gutes Beispiel hierfür bietet die Spannungskurve (siehe Tab. 2). Bezeichnet p den Druck bei dem Siedepunkt und p_1 den kritischen Druck, so hat man folgende empirische Gleichung nach van der Waals:

$$\frac{T}{T_1} = 1 + \frac{1}{3} log\left(\frac{p_1}{p}\right). \tag{3}$$

Diese Gleichung ist nur angenähert richtig, aber hinreichend genau für den vorliegenden Zweck.

Tabelle 2.

$\frac{T}{T_1}$	$\frac{p_1}{p}$
0·500	1000
0·566	200
0·600	100
0·628	60
0·670	30
0·750	10

II.

Um das strenge Gesetz der Molekularvolume zu finden, hat man zunächst die kritischen Volume zu studieren. Leider sind sie nicht durch Beobachtung bestimmt und man ist auf die Berechnung hingewiesen, wobei man gleich auf Schwierigkeiten stösst. Bezeichnet v das Volum einer Gewichtseinheit (1 kg) bei dem Druck p und bei der absoluten Temperatur T, und bezeichnet v_1 das Volum bei dem kritischen Punkt, so sollte das Verhältnis $\frac{v}{v_1}$ eine Funktion von $\frac{p}{p_1}$ und $\frac{T}{T_1}$ sein, und diese Funktion sollte nach van der Waals gemeinsam für alle Flüssigkeiten sein. Clausius hat indessen gezeigt, dass man eine Hilfsgrösse β, deren Wert für jede Flüssigkeit verschieden ist, einführen muss, und statt v soll man $v+\beta$ in die Normalgleichung schreiben. Die Relation zwischen dem kritischen Druck, dem kritischen Volum und der absoluten kritischen Temperatur schreibt sich nach Clausius

$$p_1(v_1+\beta)=\frac{3}{8}\frac{B}{m}T_1. \tag{4}$$

Wird der Druck in Kilogrammen und das Volum in Kubikmetern gemessen, so ist B gleich 847. Setzt man den Druck in Atmosphären und das Volum in Litern, findet man das kritische Molekularvolum

$$mv_1=30{\cdot}74\frac{T_1}{p_1}-m\beta. \tag{5}$$

Aus der allgemeinen Zustandsgleichung ergiebt sich, dass man für kleine Werte von $\frac{p}{p_1}$ angenähert schreiben kann

$$\frac{v+\beta}{v_1+\beta}=f\left(\frac{T}{T_1}\right). \tag{6}$$

Mit Hülfe dieser zwei Gleichungen kann man also v_1 und β berechnen, wenn die Werte von p_1 und T_1 bekannt sind.

Ich habe eine solche Berechnung für die Flüssigkeiten, für welche die genannten Werte beobachtet sind, angestellt. Die Werte von p_1 und T_1 sind aber mit so grossen Beobachtungsfehlern behaftet, dass die Werte von β sehr unsicher werden. Es ist darum ohne Interesse, die Berechnungen näher anzugeben. Ich habe weiter versucht, ob das Stergesetz von Schröder sich auf die kritischen Molekularvolume anwenden lässt. Es scheint, dass dieses Gesetz angenähert Geltung hat, namentlich für Flüssigkeiten mit grosser Atomenzahl. Als vorläufiges Resultat finde ich

$$m\beta=2 \text{ Stereinheiten.}$$

Setzt man nun $m v_1$ gleich n Steren und $m\beta$ gleich 2 Steren in Gleichung (5), so kommt man zur folgenden Näherungsformel für die Berechnung des kritischen Druckes:

$$p_1 = 1{\cdot}34 \frac{T_1}{n+2}. \qquad (7)$$

Hier bedeutet n die Zahl der Steren in der Molekel. Nach Schröder beträgt die Zahl der Steren für die gesättigten Verbindungen von C, H und O so viel als die Zahl der Atome, vermehrt um so viel Einheiten, als Atome Carbonylsauerstoff vorhanden sind. Für die ungesättigten und aromatischen Verbindungen ist für jede Doppelbindung des Kohlenstoffes eine Stere hinzuzufügen. In folgender Tab. 3 sind die berechneten und beobachteten Werte des kritischen Druckes zusammengestellt.

Tabelle 3.

Substanz	n	p_1 berechnete Atm.	p_1 beobachtete Atm.
Methylalkohol	6	84·7	71·3
Äthylalkohol	9	61·9	64·6
Propylalkohol	12	50·8	53·3
Isopropylalkohol	12	48·9	53·1
Isobutylalkohol	15	42·4	48·3
Äther	15	36·5	36·9
Äthylformiat	12	48·3	49
Propylformiat	15	42·1	42·7
Isobutylformiat	18	36·9	38·3
Methylacetat	12	48·3	52·5
Äthylacetat	15	40·8	41·1
Propylacetat	18	36·8	34·8
Isobutylacetat	21	32·7	31·4
Methylpropionat	15	41·7	39·9
Äthylpropionat	18	36·5	34·6
Methylbutyrat	18	36·9	36·0
Äthylbutyrat	21	33·0	30·2
Äthylisobutyrat	21	32·2	30·1
Methylvalerat	21	33·0	31·5
Aceton	11	52·1	52·2
Amylen	16	35·3	34·0
Benzol	14	46·4	49·5
Kohlensäure	4	67·9	73·0
Sauerstoff	2	51·6	50·0

Ich habe andere Verbindungen nicht aufgenommen, weil die Sterzahlen der übrigen Elemente, wie auch die kritischen Werte derartiger Verbindungen unsicher sind.

Wenn man in Gleichung (7) den Wert von T_1 aus Gleichung (3) einführt, findet man, indem $p = 1$ Atm., folgende Näherungsformel:

$$p_1 = 1{\cdot}34 \frac{T}{n+2}\left[1 + \frac{1}{3} log\, p_1\right]. \qquad (8)$$

Man kann also mit Hülfe der Siedetemperatur den kritischen Druck und danach mittelst Gleichung (7) die kritische Temperatur einer beliebigen Flüssigkeit angenähert berechnen.

Zum Beispiel für H_2O ist $n=3$ und $T=373°$. Man rechnet durch Annäherung und nach einigen Proben findet man $p_1=170$ Atm. und aus Gleichung (7) $T_1=635°$. Setzt man für Hg $n=3$ und $T=630°$, findet man $T_1=1153°$, während ich auf andere Weise ca. 1000° gefunden habe. Auf dem jetzigen Standpunkt ist es jedoch ohne Interesse, eine Vergleichung zwischen den Beobachtungen und den Werten, die Gleichung (8) liefert, anzustellen.

III.

Betrachten wir die Regelmässigkeiten der Siedepunkte, können wir diese nicht auf die früher angegebene Weise erklären, indem eine geringe Abweichung von dem Mittelwert einen bedeutenden Unterschied in der Siedetemperatur bewirkt. Bemerken wir dagegen, dass der kritische Druck der Flüssigkeiten gewöhnlich bedeutend höher als der Atmosphärendruck liegt, so können wir das Gay-Lussac-Mariottesche Gesetz als bei der Siedetemperatur geltend ansehen. Bezeichnet V das Volum des gesättigten Dampfes, so hat man

$$pV=\frac{BT}{m}.$$

Hieraus folgt

$$mV=\frac{B}{p}\cdot T. \tag{9}$$

Hier bedeutet $\frac{B}{p}$ eine gemeinsame Konstante, welche bei passender Wahl der Einheiten auch gleich Eins gemacht werden kann, und man kann folglich die Formel so ausdrücken: Der absolute Siedepunkt ist ein Mass für das Molekularvolum des gesättigten Dampfes beim Druck einer Atmosphäre.

Allerdings liegen keine genaue Beobachtungen der Volume der gesättigten Dämpfe vor; Regnault aber hat bei verschiedenen Dämpfen die Spannungen bestimmt und mit Hülfe der Spannungskurve kann man das Volum berechnen, wenn die latente Dampfwärme bekannt ist. In folgender Tab. 4 sind die von Zeuner in seinen „Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie“ auf diese Weise berechneten Volume zusammengestellt. Wie man sieht, beträgt die grösste Abweichung der gemeinsamen Konstante von dem Mittelwert nur zwei Prozent.

Tabelle 4.

Substanz	m	V	T	$\frac{1000\,T}{m\,V}$
Wasser	18	1650·4	373·0°	12·56
Äther	74	339·8	308·0	12·26
Alkohol	46	630·3	351·3	12·12
Aceton	58	471·0	329·3	12·06
Chloroform	119·4	226·7	333·2	12·31
Chlorkohlenstoff	153·8	180·7	349·5	12·58
Schwefelkohlenstoff	76	336·4	319·3	12·44
				Mittel 12·34

Diese Auffassung, dass die Siedetemperatur nur ein Repräsentant des Molekularvolums des gesättigten Dampfes sei, erklärt auf eine natürliche Weise das empirische Gesetz, dass, je mehr die Atomgruppierung sich der Kugelform nähert, desto niedriger der Siedepunkt ist, und man braucht nicht unbekannte Kräfte, welche die Atome zusammenhalten mögen, einzuführen.

Man kann auch den Schluss ziehen, dass ein allgemeingültiges Gesetz für die Siedepunktsdifferenzen nicht existieren kann, wie auch Untersuchungen bei niedrigen Dampfspannungen schon gezeigt haben. Das wahre Gesetz der Siedepunkte liegt einfach in der Normalgleichung für die Dampfspannungen, und diese schreibt sich

$$\frac{T}{T_1} = F\left(\frac{p}{p_1}\right). \tag{10}$$

Kennt man die kritische Temperatur und den kritischen Druck einer Flüssigkeit, so findet man für einen beliebigen Druck p die zugehörige Siedetemperatur T. Die genaue Form der Gleichung (10) ist noch unbekannt, und die Näherungsformel (3) ist nicht genau genug, um die Siedetemperaturen berechnen zu können. Es ist auch schwierig, eine Tafel oder graphische Darstellung der Spannungskurve zu berechnen, weil die kritischen Werte von Druck und Temperatur der Flüssigkeiten noch nicht genau beobachtet sind. Wir können darum keine direkten Anwendungen der Gleichung (10) durchführen.

Vergleichen wir zwei Siedepunkte T und T' bei dem Druck p und dem Druck np, so hat man folglich

$$\frac{T}{T'} = \frac{F\left(\frac{p}{p_1}\right)}{F\left(\frac{np}{p_1}\right)}.$$

Das Verhältnis $\frac{T}{T'}$ ist abhängig von dem kritischen Druck der Flüssig-

keit; indessen ändert $\frac{T}{T'}$ sich nur langsam mit dem Wert von p_1, wie aus den folgenden Beispielen, die aus Gleichung (3) berechnet sind, hervorgeht.

$p_1 =$	30 Atm.	40 Atm.	50 Atm.	100 Atm.
		$n = \frac{200}{760}$		
$\frac{T}{T'} =$	1·130	1·126	1·124	1·116
		$n = \frac{30}{760}$		
$\frac{T}{T'} =$	1·314	1·305	1·299	1·280

Es folgt hieraus, dass man bei Flüssigkeiten, deren kritische Drucke nicht sehr verschieden sind, das Verhältnis $\frac{T}{T'}$ als konstant betrachten kann. Als Beispiel diene Tab. 5, deren Siedetemperaturen von Landolt, und Tab. 6, deren Siedetemperaturen von Schumann bestimmt sind.

Tabelle 5.

Substanz	760 mm T	60 mm T_1	$\frac{T}{T_1}$	30 mm T_1	$\frac{T}{T_1}$
Ameisensäure	372·9°	306·1°	1·218	292·1°	1·276
Essigsäure	391·8	321·6	1·218	303·7	1·290
Propionsäure	412·2	341·8	1·205	324·1	1·272
Buttersäure	433·8	355·3	1·221	334·4	1·292
Valeriansäure	446·7	364·1	1·227	341·9	1·306

Tabelle 6.

Substanz	760 mm T	200 mm T_1	$\frac{T}{T_1}$
Methylformiat	305·3°	273·7°	1·115
„ acetat	330·5	296·5	1·115
„ propionat	352·9	316·7	1·114
„ butyrat	375·3	336·9	1·114
„ valerat	389·7	350·2	1·113
Äthylformiat	327·4	293·1	1·117
„ acetat	350·1	314·4	1·114
„ propionat	371·3	333·7	1·113
„ butyrat	392·9	352·2	1·116
„ valerat	407·3	365·3	1·115
Propylformiat	354·0	318·0	1·113
„ acetat	373·8	336·1	1·112
„ propionat	395·2	355·0	1·113
„ butyrat	415·7	374·2	1·111
„ valerat	428·9	385·6	1·112

Man könnte fragen, ob nicht die Gleichung (9) ein Siedepunktgesetz in sich einschliesst; zwar findet man mit Hülfe der Gleichung (9) und der Volumkurve, die das Verhältnis zwischen Dampfvolum und kritischem Volum als Funktion des Verhältnisses zwischen Dampfdruck und kritischem Druck angiebt, eine Gleichung, die aber mit Gleichung (8) zusammenfällt. Da diese Gleichung nur eine Näherungsformel ist, kann man sie in ihrer jetzigen Form nicht gebrauchen, um die Siedetemperaturen zu berechnen.

Referate.

86. Isolierung eines Tetrahydrates der Schwefelsäure, welches in der Lösung existiert von Sp. U. Pickering (Ch. N. **60**, 253. 1889). Der Verfasser hat ein Schwefelsäurehydrat mit 4 Atomen Wasser isoliert. Er diskutiert die Frage, ob 1) bei der Krystallisation Schwefelsäure und Wasser in den Verhältnissen H^2SO^4 zu $4\,H^2O$ getrennt sich ausscheiden und alsdann verbinden, ob 2) die Bestandteile aus der Flüssigkeit zu den Krystallen zusammentreten, ob 3) Molekeln von der Zusammensetzung $H^2SO^4.4\,H^2O$ in dem Augenblicke, wo sie sich in der Flüssigkeit bilden, sich unlöslich ausscheiden oder ob 4) die fraglichen Molekeln in der Flüssigkeit vorgebildet sind und sich bei ihrem Erstarrungspunkt ausscheiden, und entscheidet sich für die Annahme 4) als die einzig denkbare.

W. O.

---

87. Osmotischer Druck, mit besonderer Beziehung auf die Arbeiten von Rüdorff und Raoult von Emily J. Lloyd (Chem. N. **60**, 284—286; 297—299. 1889). Eine Darstellung der Arbeiten über die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Lösungen. Bei der auffälligen Abneigung, welcher die neue Entwicklung der chemischen Anschauungen (soweit man nach den öffentlich sich vernehmlich machenden Stimmen urteilen darf) gerade in England begegnet, berührt es doppelt angenehm, von einer Vertreterin des schöneren Geschlechtes die neuen Ideen unseren Nachbarn plausibel gemacht zu sehen.

W. O.

---

88. Über die Zusammensetzung des Wassers nach Gewicht von W. Dittmar (Chem. N. **61**, 75. 1890). Es wird gezeigt, dass Dumas bei seiner berühmten Arbeit über die Zusammensetzung des Wassers zwar die Wägungen des Kupferoxyds auf den leeren Raum reduziert habe, wahrscheinlich aber die des Wassers nicht. Bringt man die letztere Korrektion an, so folgt $H = 1{\cdot}0148$. Eigene Versuche haben dem Verfasser ergeben, dass dieser Wert vermutlich zu hoch ist, dass aber der wahre Wert sehr wahrscheinlich höher liegt, als der gebräuchliche $H = 1{\cdot}0025$.

Der Verfasser schliesst mit einer Standrede für die Rechnung mit $O = 16$, die so energisch ist, dass ich sie nur in der Ursprache herzusetzen wage: „I venture to hope that the publication of this notice will cause those chemists, who higherto (after having become convinced that $O : H$ is less than 16) have persisted in referring their atomic weights to $H = 1$, will give up this absurd practice, and, as sensible people, adopt $O = 16$ as their standard. The sixtenth part of the atomic weight of oxygen, surely, is as good a unit as one could desire to have."

W. O.

---

89. Das Gesetz der Gefrierpunkte von Lösungen von Sp. U. Pickering (Chem. N. **60**, 278—280. 1889). Der Verfasser unterscheidet drei Ursachen der Gefrierpunktserniedrigung, mechanische, physikalische und chemische. Erstere bestehen darin, dass wenn auf 100 Molekeln des Lösungsmittels 300 des gelösten

Stoffes kommen, die Molekeln des ersteren vollständig von einander getrennt seien und nicht gefrieren könnten. Nun sei nach Person die absolute Erstarrungstemperatur — 160°; somit sei die Gefrierpunktserniedrigung für eine Molekel auf 100 gleich $\frac{160}{300} = 0{\cdot}53°$, was mit der Raoultschen Zahl 0·65° sehr nahe stimme.

Die physikalische Ursache sieht der Verfasser darin, dass mit sinkender Erstarrungstemperatur die Schmelzwärme abnehme. Er berechnet das Maximum der Wärme, welche durch Auskystallisieren von Eis aus einer gegebenen Schwefelsäurelösung erhalten werden kann. Nun würde in dem berechneten Fall dies gesamte Wasser, wenn es auskrystallisierte, eine Temperaturerhöhung von 34° bewirken. Da es jedoch nur zum Teil krystallisiert, indem eine Lösung von $H^2SO^4 + 5^1/_2 H^2O$ nicht erstarrt, so würde die Temperaturerhöhung nur 16·17° betragen, und der Unterschied $34 - 16{\cdot}17 = 17{\cdot}83°$ ist die „physikalische Temperaturerniedrigung."

Die „chemische Temperaturerniedrigung" liegt endlich darin, dass nach der Ansicht des Verfassers beim Ausscheiden von Eis das vorhandene Hydrat zerstört, und das niedere gebildet wird. Die dazu erforderliche Wärmemenge bedingt eine Abkühlung um 3·5°.

Die beobachtete Temperaturerniedrigung sei die Summe dieser drei Werte.

In der darauf erfolgenden Diskussion bezweifelt Ramsay die Zulässigkeit des absoluten Nullpunktes — 160° von Person. Pickering erwidert darauf, dass ebenso wie der aus dem Verhalten der Gase abgeleitete absolute Nullpunkt — 273° für Gase richtige Resultate gebe, so gebe der aus dem Verhalten der Flüssigkeiten abgeleitete Nullpunkt — 160° für solche richtige Resultate. *W. O.*

---

90. Notiz über das Gesetz der Erstarrungspunkte von Lösungen von Sp. U. Pickering (Chem. N. **61**, 91—92. 1890). Der Verfasser teilt mit, dass es ihm gelungen sei, die früher (siehe das vorige Referat) entwickelten Gesichtspunkte für die Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung in eine Formel zusammenzufassen. Dieselbe lautet:

$$t = \frac{K + 167 \pm \sqrt{(K - 167)^2 - 668\,\frac{Kl + H}{Ac}}}{2},$$

wo l die Wärmekapazität des Grenzhydrates, d. h. desjenigen, welches durch keine Kälte zum Krystallisieren gebracht werden kann, H die Zerlegung des vorhandenen Hydrates in die nächst niedere erforderliche Wärmemenge, A das Maximum der Wassermolekeln, welche bei äusserster Abkühlung auskrystallisieren können, c die Wärmekapazität des Wassers bedeutet. Ferner ist 167 der Personsche absolute Nullpunkt und K ist die „mechanische Erniedrigung" $\frac{n.m.167}{300}$, wo n die Zahl der fremden Molekeln auf 100 Molekeln des Lösungsmittels und m die Zahl der Molekeln des Lösungsmittels, welche eine „aktive Molekel" desselben bilden (für Wasser sei m meist gleich 3), bedeutet.

Es bleibt abzuwarten, ob diese „Theorie" mehr darzustellen vermag, als die eine Erscheinung, zu deren „Erklärung" sie ersonnen wurde. Erst dann würde Anlass vorhanden sein, auf ihre Begründung einzugehen. *W. O.*

Über die Affinitätsgrössen einiger organischen Säuren und ihre Beziehungen zur Konstitution derselben.

Von

Heinrich Georg Bethmann.

(Mit 6 Figuren im Text.)

In seiner Abhandlung „Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben" zeigt Herr Professor Dr. Ostwald an der Hand eines äusserst reichhaltigen Beobachtungsmaterials, dass die Konstante k, welche sich aus der aus der Dissociationstheorie der Elektrolyte abgeleiteten Gleichung

$$k = \left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2 \cdot \frac{\mu_\infty}{(\mu_\infty - \mu_v)\, v}$$

ergiebt, eine Affinitätskonstante in des Wortes wahrster Bedeutung ist, da sie in innigster Beziehung nicht nur zu den Eigenschaften, sondern auch zu der Stellung der Atome innerhalb der Molekeln steht, so dass mit ihrer Hülfe in vielen Fällen eine Veranschaulichung der innerhalb der Molekeln herrschenden Verhältnisse möglich ist. Auf Anregung meines hochverehrten Lehrers Herrn Professor Dr. W. Ostwald unternahm ich es daher, das Leitvermögen einer weiteren Anzahl von organischen Säuren zu bestimmen und die zwischen den daraus berechneten Affinitätsgrössen und der Konstitution der Verbindungen sich ergebenden Beziehungen klarzulegen.

Die erforderlichen Präparate stellte ich mir zum Teil selbst dar, die grössere Anzahl verdanke ich jedoch der Freundlichkeit meines hochverehrten Lehrers, der mir aus den Laboratorien der Herren Prof. Alexejew-Kiew, Prof. Baeyer-München, Prof. Goldschmiedt-Wien, Prof. Hantzsch-Zürich, Prof. V. Meyer-Heidelberg, sowie von Herrn Dr. Zelinsky-Odessa herstammende Originalpräparate gütigst überliess, sowie der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Stohmann-Leipzig, welcher mir aus seiner Sammlung eine Anzahl wertvoller Säuren freundlichst zur Verfügung stellte.

Den genannten Herren sei auch an dieser Stelle mein herzlichster Dank hierfür ausgesprochen.

Die Bestimmung des Leitvermögens geschah in der üblichen Weise nach dem Verfahren Kohlrausch-Arrhenius; die Beobachtungstemperatur betrug 25°.

Die Anordnung in den folgenden Tabellen ist dieselbe, wie in der Ostwaldschen Abhandlung: Unter v stehen die Verdünnungen in Litern (durch Titration mit Barytwasser bestimmt), unter μ die beobachteten molekularen Leitfähigkeiten, während die Spalten unter $100\,m$ und $100\,k$ die den entsprechenden Verdünnungen zukommenden Grade der Dissociation in Prozenten und die mit 100 multiplizierten Werte der nach der oben angeführten Gleichung berechneten Konstanten enthalten.

1. Substituierte Benzoësäuren.

Metametadinitrobenzoësäure wurde unter Zugrundelegung der Angaben von Hübner dargestellt; jedoch nur bei Beobachtung folgender Vorsichtsmassregeln gelang es, eine gute Ausbeute an einem von Mononitrosubstitutionsprodukten völlig freien Präparate zu erhalten.

60 g Benzoësäure wurden in dem neunfachen Gewichte konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung bis auf etwa 10° abgekühlt und mit der Hälfte des Volumens konzentrierter rauchender Salpetersäure versetzt. Durch Umschütteln konnten die Massen ohne Auftreten erheblicher Erwärmung gemischt werden. Wurde das Gemisch sich selbst überlassen, so trat nach etwa 10 Minuten starke Erhitzung ein, während durch massenhaftes Entweichen von Wasserdämpfen gemischt mit Oxyden des Stickstoffs das Volumen innerhalb 20 Minuten um etwa ein Viertel vermindert wurde. Nach Beendigung dieser Reaktion (vorheriges Erwärmen hatte explosionsartiges Herausschleudern des grössten Teiles der Mischung aus dem Kolben und Verkohlen des Restes zur Folge) wurde auf dem Sandbade die Masse noch 4 bis 5 Stunden auf 160° erhalten. Beim Abkühlen erstarrte sie zu einem Krystallbrei, der durch Eintragen in viel Wasser von den überschüssigen konzentrierten Säuren befreit, abgesaugt und aus Wasser einmal umkrystallisiert wurde. Bei nahezu quantitativer Ausbeute resultierte ein völlig reines Produkt.

Durch Reduktion mit Schwefelammon wurde hieraus die *m*-Amido-*m*-Nitrobenzoësäure und *mm*-Diamidobenzoësäure dargestellt. Nach den Angaben von Hübner konnte jedoch nur bei Anwendung grosser Mengen von Dinitrobenzoësäure die intermediär entstehende Amidonitrobenzoësäure erhalten werden; die Reduktion führte meist direkt zur zweifach amidierten Säure.

Der Vorgang selber bietet jedoch einen willkommenen Indikator zur Erkennung des Zeitpunktes, an dem gerade die eine Nitrogruppe reduziert ist, in dem bei der Reaktion ausgeschiedenen Schwefel dar. Die Reduktion wurde in der Weise vorgenommen, dass das dazu nötige Schwefelammon durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark ammoniakalische bis fast zum Sieden erhitzte Lösung der Dinitrobenzoësäure in derselben selbst dargestellt wurde. Unterbrach man dieses Einleiten, sobald infolge Auflösens des ausgeschiedenen Schwefels in sich bildendem überschüssigem Schwefelammon die Lösung gerade wieder klar geworden war (was bei Anwendung von etwa 20 g Ausgangsmaterial nach etwa 5 Minuten eintrat) und säuerte dieselbe sofort mit Chlorwasserstoff gerade an, so schied sich beim Erkalten nur Metaamidometanitrobenzoësäure gemischt mit Schwefel aus, von dem sie durch Auslaugen mit kochendem Wasser leicht getrennt werden konnte. Einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser ergab ein völlig reines Präparat, während die Ausbeute fast der theoretischen gleichkam. Die Säuren ergaben folgende Werte:

Tab. 1. *mm*-Dinitrobenzoësäure $C_6H_3(NO_2)_2CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
85·29	107·7	30·34	0·162
170·58	143·4	40·39	0·160
341·16	182·1	51·29	0·158
682·32	223·1	62·84	0·157
1364·64	262·8	74·31	0·155

$$\mu_\infty = 355.$$
$$k = 0{\cdot}162.$$

Die Konstante der Benzoësäure ($k = 0{\cdot}0060$)[1]) wird durch den Eintritt der ersten Nitrogruppe in Metastellung auf den 5·9fachen Wert gebracht (die Konstante der *m*-Mononitrobenzoësäure ist $k = 0{\cdot}0345$), während die *mm*-Dinitrobenzoësäure eine $\frac{0{\cdot}162}{0{\cdot}0345} = 4{\cdot}6$ mal so grosse Konstante wie die einfach nitrierte Säure besitzt. Die in vielen anderen Fällen bereits beobachtete gegenseitige Beeinflussung beider Substituenten ist die Ursache dieses um ein Geringes kleineren Wertes bei der Dinitrobenzoësäure.

[1]) Sämtliche ohne Quellenangabe angeführten Konstanten sind der oben citierten Abhandlung Herrn Prof. Ostwalds entnommen.

Tab. 2. Metaamidometanitrobenzoësäure $C_6H_3(NO_2)(NH_2)CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
83·33	40·39	11·41	0·0176
166·66	58·55	16·54	0·0196
333·32	82·07	23·18	0·0209
666·64	110·86	31·30	0·0213
1333·28	144·79	40·90	0·0212
2666·56	183·30	54·60	0·0208

$\mu_\infty = 354.$
$k = 0·0210.$

Tab. 3a. *mm*-Diamidobenzoësäure $C_6H_3(NH_2)_2CO_2H$.

19·4	6·56	1·85	0·00179
38·8	7·16	2·02	0·00107
77·6	8·10	2·29	0·00069
155·2	9·87	2·79	0·00051
310·4	13·21	3·73	0·00046
620·8	19·00	5·37	0·00049

$\mu_\infty = 354.$

Tab. 3b.

9	5·93	1·68	0·00316
18	6·39	1·81	0·00183
36	6·94	1·96	0·00108
72	7·76	2·19	0·00069
144	9·48	2·68	0·00051
288	12·50	3·56	0·00045
576	17·91	5·06	0·00049

$\mu_\infty = 354.$
$k = 0·00048.$

Die Amidonitrobenzoësäure verhält sich entsprechend der basischen Natur ihrer Amidogruppe, welche sie zur Bildung von salzartigen Verbindungen mit weiteren Säuremolekeln derselben Art befähigt, bei mässiger Verdünnung wie die Amidobenzoësäuren, sie zeigt ein Anwachsen der Konstanten. Während aber bei letzteren der Punkt, von dem aus die Dissociation nach Zerfall der gebildeten Komplexe regelmässig verläuft, ausserhalb des Versuchsgebietes liegt, drückt die eingetretene stark saure Nitrogruppe die basischen Eigenschaften der Säure soweit herab, dass schon in etwa $\frac{1}{300}$-normaler Lösung nur noch die Säure teils als solche, teils in Jonen gespalten existiert.

Die Konstante ist gegenüber derjenigen der entsprechenden Dinitrobenzoësäure um den achtfachen Wert zurückgegangen, ist 1·6mal kleiner als die der *m*-Nitrobenzoësäure ($k = 0·0345$) und 3·5mal grösser als

die der Benzoësäure ($k = 0{\cdot}0060$). Die Steigerung der Konstanten der Benzoësäure durch Eintritt eines Nitryls in Metastellung betrug 5·9; eine Amidogruppe in *m*-Stellung wirkt also neben Nitryl schwächend, während die *m*-Amidobenzoësäure besser als Benzoësäure leitend gefunden wurde ($k =$ etwa $0{\cdot}009$).

Äusserst auffällig ist das Verhalten der Diamidobenzoësäure; die Werte der letzten Spalte nehmen stark ab, erreichen bei einer Verdünnung von etwa 300 Litern ein Minimum und scheinen dann wieder aufzusteigen. Wie aus den beiden angeführten nebeneinander hergehenden Reihen ersichtlich ist, beruht dies nicht auf beigemengten Verunreinigungen, denn die zweite Reihe wurde durch Untersuchung des mehrmals umkrystallisierten Präparats erhalten, welches zur Aufstellung der ersten Verwendung gefunden hatte. Jedenfalls ist die Säure innerhalb des ganzen untersuchten Gebietes (bei Annahme des kleinsten beobachteten Wertes der letzten Spalte 13mal) schwächer als Benzoësäure. Wenn auch in den in ihrem sonstigen Verhalten äusserst stark zu Tage tretenden basischen Eigenschaften der Säure die Erklärung dieser abnormen Verhältnisse gesucht werden muss, so erweist andererseits die Thatsache, dass sie sich mit Barytwasser glatt titrieren liess, ihre saure Natur.

Die Lücke, welche noch in der Reihe der Halogenbenzoësäuren vorhanden war, wurde durch Untersuchuug der Metajodbenzoësäure geschlossen. Die Säure stellte ich mir in der üblichen Weise durch Einleiten von salpetriger Säure in die mit Jodkalium versetzte kochende Lösung von *m*-Amidobenzoësäure in verdünnter Schwefelsäure und Übertreiben des frei gewordenen Jods mit Wasserdämpfen dar. Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Wasser wurde die darin äusserst schwer lösliche *m*-Jodbenzoësäure in genügender Reinheit erhalten.

Tab. 4. *m*-Jodbenzoësäure $C_6H_4.J.CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
1357	132·5	37·22	0·0163
2714	166·8	46·85	0·0152

$\mu_\infty = 356.$
$k = 0{\cdot}0163.$

Die Konstanten der Benzoësäuren, deren *m*-Stelle durch Halogen in Anspruch genommen ist, sind also:

m-Fluorbenzoësäure	$k = 0{\cdot}0136.$
m-Chlorbenzoësäure	$k = 0{\cdot}0155.$
m-Jodbenzoësäure	$k = 0{\cdot}0163.$
m-Brombenzoësäure	$k = 0{\cdot}0137.$

Die Konstante der *m*-Jodbenzoësäure lehnt sich an diejenige der entsprechenden chlorierten Säure ähnlich eng an, wie sich die Fluor- und Brombenzoësäuren aneinanderschliessen.

Chlornitrobenzoësäuren: Die Beschaffung von brauchbaren Präparaten dieser Säuren war teilweise mit ziemlich grossen Schwierigkeiten verknüpft, da es äusserst schwer hielt, die Säuren völlig frei von jeder Spur Verunreinigung, welche die Regelmässigkeit der Konstanten stört, zu erhalten. Substanzen, deren Schmelzpunkt übereinstimmend mit den Angaben des Erforschers dieser Körpergruppe, Hübner, gefunden wurde, hielten infolge minimaler, bei allen Reinigungsversuchen immer wieder mit auskrystallisierender Spuren von isomeren Säuren u. s. w. das strengere Kriterium der Reinheit, die Konstanz der Werte der Affinitätskoeffizienten bei verschiedener Verdünnung, nicht aus.

Nur durch oft wiederholte fraktionierte Krystallisation der freien Säuren oder ihrer Baryumsalze gelang es gewöhnlich, die lästigen so hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen zu entfernen.

Orthochlormetanitro- und Parachlormetanitrobenzoësäure wurden durch Auflösen von Ortho- resp. Parachlorbenzoësäure in konzentrierter rauchender Salpetersäure und Eingiessen des kurze Zeit zur Unterstützung der Reaktion gelinde erwärmten Gemisches in kaltes Wasser als farblose Nadeln erhalten.

Die nötigen beiden Chlorbenzoësäuren verschaffte ich mir durch mehrstündiges Kochen von käuflichem Chlortoluol, einem Gemisch der Ortho- und Paraverbindung, mit Chamäleon in verdünnter alkalischer Lösung am Rückflusskühler. Das überschüssige Permanganat wurde mit Alkohol reduziert, die farblose Lösung vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert und mit Salzsäure ausgefällt. Die Darstellung war nur insofern langwierig, als wegen der stark oxydierenden Wirkung des Permanganats nur mit äusserst verdünnten Lösungen gearbeitet werden konnte, widrigenfalls leicht völlige Zerstörung der Substanz stattfand; mehr als 10g Ausgangsmaterial in Arbeit zu nehmen, wurde daher nicht ratsam gefunden.

Bei der äusserst geringen Löslichkeit der Parasäure gegenüber derjenigen der Orthoverbindung konnten dann beide durch Auslaugen des Gemisches mit kochendem Wasser leicht getrennt werden.

Die Orthochlorparanitrobenzoësäure stellte ich durch Oxydation des analog konstruierten Chlornitrotoluols mit Kaliumpermanganat in der Wärme am Rückflusskühler dar. Orthochlorparanitrotoluol resultierte durch Erhitzen von käuflichem *p*-Nitrotoluol mit Antimonpentachlorid auf 100°. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wurde dieses von den

zurückbleibenden Antimonverbindungen befreit und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Zur Darstellung der Parachlororthonitrobenzoësäure ging ich vom käuflichen *op*-Dinitrotoluol aus. Vermittelst Schwefelammon wurde in alkoholischer Suspension die in Parastellung befindliche Nitrogruppe reduziert und das gut gereinigte Orthonitroparatoluidin nach dem Verfahren von Sandmeyer mit Kupferchlorürlösung in Parachlororthonitrotoluol übergeführt. Durch Übertreiben mit Wasserdämpfen und Umkrystallisieren aus Alkohol wurde dessen vollkommene Reinigung erzielt. Die Oxydation in die entsprechende Chlornitrobenzoësäure geschah durch mehrstündiges Erhitzen dieses Chlornitrotoluols mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gewicht = 1·1) im Rohr auf 185°.

Da durch blosses Umkrystallisieren eine vollständige Trennung von noch beigemengtem unveränderten Chlornitrotoluol nicht erreicht werden konnte, wurde durch Auflösen des Gemisches in Natronlauge die Säure ins Natriumsalz übergeführt und diese Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther, der wesentlich nur das Toluol aufnimmt, von letzterem befreit. Aus der wässerigen Lösung wurde nach Ansäuern mit Salzsäure die Chlornitrobenzoësäure mit Äther extrahiert und hieraus durch Abdunstenlassen desselben erhalten; mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser befreite sie von etwa noch anhaftenden Spuren von Salzsäure.

Von den beiden Metachlororthonitrobenzoësäuren konnte nur die asymmetrische in absoluter Reinheit erhalten werden. Bei der geringen Menge der nebenbei entstehenden benachbarten Säure war es nicht möglich, dieselbe unter Anwendung des Verfahrens der fraktionierten Krystallisation von jeder Spur der asymmetrischen zu befreien. Ihr Schmelzpunkt stimmte zwar mit den Hübnerschen Angaben überein, die weit empfindlichere Prüfung auf Reinheit vermittels der Leitfähigkeit ergab jedoch ein negatives Resultat.

Die Säuren wurden erhalten durch zehnminutenlanges Kochen der Lösung von *m*-Chlorbenzoësäure in konzentrierter rauchender Salpetersäure und Eingiessen in das zehnfache Volumen Wasser. Nach Eindampfen auf dem Wasserbade wurde das Gemisch der entstandenen beiden isomeren Metachlororthonitrobenzoësäuren aus Wasser umkrystallisiert, bis farblose Krystalle erhalten wurden. Bei der annähernd gleichen Löslichkeit beider in Wasser resultierte wieder ein Gemisch. Befreit von der letzten Spur Gelbfärbung konnte dieses nach dem Verfahren der Ausschüttlung der Natriumsalze mit Äther werden.

Zur Trennung beider konnte die von Hübner angewandte Me-

thode der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz halber nicht angewandt werden.

Das Gemisch wurde in absolutem Alkohol gelöst und zu der warmen Lösung unter gutem Umrühren Wasser bis zum Eintritt milchiger Trübung zugesetzt. Beim Erkalten schied sich die benachbarte Säure gemischt mit etwas asymmetrischer Chlornitrobenzoësäure und unzersetzter *m*-Chlorbenzoësäure aus.

Durch Eindampfen des alkoholischen Filtrats und mehrmaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser wurde die asymmetrische Metachlororthonitrobenzoësäure rein erhalten.

Das gewöhnliche Verfahren zur Darstellung der *m*-Chlorbenzoësäure durch direktes Chlorieren von Benzoësäure lieferte nicht absolut von Benzoësäure freie Produkte. Die verwendete Chlorbenzoësäure wurde daher aus reiner Metaamidobenzoësäure nach dem Verfahren von Sandmeyer bereitet. Bei dieser Gelegenheit zeigte es sich, dass die *m*-Chlorbenzoësäure mit Wasserdämpfen nicht allzu schwer flüchtig ist, von welcher Eigenschaft als willkommenes Mittel zur Reinigung Gebrauch gemacht wurde. In diesem Verhalten dürften die schlechten Ausbeuten bei der gewöhnlichen Darstellungsweise dieser Säure ihre Erklärung finden.

In den folgenden Tabellen sind die durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit an diesen Säuren erhaltenen Resultate zusammengestellt:

Tab. 5. *p*-Chlor-*m*-Nitrobenzoësäure $C_6H_3.Cl.NO_2.CO_2H$ (4 : 3 : 1).

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
390·5	122·8	34·49	0·046
781	158·5	44·52	0·045
1562	196·9	55·31	0·044

$\mu_\infty = 356.$
$k = 0·046.$

Tab. 6. *o*-Chlor-*m*-Nitrobenzoësäure (2 : 5 : 1).

98·29	192·5	54·07	0·65
196·58	232·2	65·22	0·62
393·16	268·0	75·29	0·58
786·32	297·3	83·51	0·54

$\mu_\infty = 356.$
$k = 0·65.$

Tab. 7. *o*-Chlor-*p*-Nitrobenzoësäure (2 : 4 : 1)

32·13	153·8	43·20	1·03
64·26	195·3	54·86	1·04
128·52	237·0	66·57	1·03
257·04	274·0	76·96	1·01
514·08	302·2	84·89	0·93

$\mu_\infty = 356.$
$k = 1·03.$

Tab. 8. *p*-Chlor-*o*-Nitrobenzoësäure (4 : 2 : 1).

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
245·7	271·4	76·23	1·00
491·4	296·6	83·31	0·85
982·8	317·7	89·24	—
1965·6	333·5	93·68	—

$\mu_\infty = 356.$
$k = 1·00.$

Tab. 9. asymm. *m*-Chlor-*o*-Nitrobenzoësäure (5 : 2 : 1).

70·4	224·0	62·92	1·52
140·8	260·3	73·29	1·43
281·6	291·5	81·88	1·31
563·2	317	89·04	1·29
1126·4	337	94·66	—
2252·8	353	99·16	—

$\mu_\infty = 356.$
$k = 1·52.$

Die Konstanten der *o*-Chlor-*m*-Nitrobenzoësäure nehmen innerhalb des untersuchten Gebietes um etwa 17 % ab, was ausser in dem hohen Dissociationszustande der Säure in der schon oben erwähnten Schwierigkeit, dieselbe frei von allen Beimengungen zu machen, seine Begründung findet. Das untersuchte Präparat ist sehr oft aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert worden und bei der Unzulänglichkeit dieses Verfahrens ins Baryumsalz übergeführt, und dieses genau so behandelt worden. Die ersten Werte verdienen das meiste Vertrauen und dürften auch der Wahrheit bis auf wenige Prozente nahekommen. Die Abnahme der Konstanten der *p*-Chlor-*o*-Nitro- und *m*-Chlor-*o*-Nitrobenzoësäure ist eine Folge der äusserst hohen Dissociationsstufe, auf der die genannten Säuren schon bei mässiger Verdünnung stehen.

Herr Prof. W. Ostwald bestimmte das Leitvermögen der einfach chlorierten und nitrierten Benzoësäuren und fand für deren Affinitätskonstanten folgende Werte:

o-Chlorbenzoësäure	$k = 0·132$ (22)
m-Chlorbenzoësäure	$k = 0·0155$ (2·5)
p-Chlorbenzoësäure	$k = 0·0093$ (1·5)
o-Nitrobenzoësäure	$k = 0·616$ (103)
m-Nitrobenzoësäure	$k = 0·0345$ (5·9)
p-Nitrobenzoësäure	$k = 0·0396$ (6·6)

Die in Klammern hinzugefügten Werte geben das Vielfache der betreffenden Konstanten gegenüber derjenigen der Benzoësäure ($k = 0·0060$) an.

Würden in zweifach substituierten Benzoësäuren die Substituenten

bar jeden Einflusses aufeinander sein, würde also ein zweiter in eine monosubstituierte Benzoësäure eintretender Substituent deren Konstante genau so stark beeinflussen, wie er es bei seinem Eintritt in die Benzoësäure, also bei Abwesenheit jeder weiteren Gruppe, mit deren Konstanten thut, so liessen sich für die Konstanten der untersuchten Chlornitrobenzoësäuren nach den oben angeführten Werten für monosubstituierte Säuren dieser Art die folgenden Grössen erwarten; der besseren Übersicht halber sind neben den in der ersten Spalte der Tabelle stehenden theoretischen in der zweiten die empirischen Konstanten nochmals angeführt:

Name der Säure	Konstanten berechnet	gefunden
o-Chlor-*m*-Nitrobenzoësäure	0·78	0·65
p-Chlor-*m*-Nitrobenzoësäure	0·055	0·046
o-Chlor-*p*-Nitrobenzoësäure	0·87	1·03
p-Chlor-*o*-Nitrobenzoësäure	0·96	1·00
a-*m*-Chlor-*o*-Nitrobenzoësäure	1·60	1·52

In allen Fällen entsprechen die theoretischen Werte den gefundenen Resultaten. Die grösste Abweichung der beiden Werte voneinander zeigen die drei ersten Säuren, während sie bei der *p*-Chlor-*o*-Nitro- und *am*-Chlor-*o*-Nitrobenzoësäure innerhalb der Grenze der Versuchsfehler liegt. In den beiden letzten Fällen befindet sich die Nitrogruppe in Orthostellung, von welcher aus sie bekanntlich ausserordentlich bedeutend, die Konstante auf den mehr als hundertfachen Wert hinaufdrückend, die Stärke der Säure beeinflusst. Die dieser gegenüber sehr geringe Änderung, welche das Chlor in der Para- (1:5) und Metastellung (2:5) in dem Werte der Konstanten bewirkt, macht die nahezu völlige Deckung der theoretischen und empirischen Werte der Konstanten der in Frage stehenden Säuren verständlich. Die acidificierenden Eigenschaften der Nitrogruppe scheinen durch das zu ihr in Orthostellung befindliche Karboxyl so vollständig in Anspruch genommen zu sein, dass sie das weiter eintretende Chlor nur noch unmerklich beeinflussen kann, während dieses wieder in Meta- und Parastellung zu schwach für eine kräftige Wirkung auf jene ist.

Bei den drei zuerst angeführten Säuren, der *o*-Chlor-*m*-Nitro-, *p*-Chlor-*m*-Nitro- und *o*-Chlor-*p*-Nitrobenzoësäure, liegen die Verhältnisse wesentlich anders; der Einfluss der einzelnen Substituenten auf das Karboxyl verhält sich, wie weiter oben gezeigt untereinander wie 22:5·9 resp. 1·5:5·9 und 22:6·6. In keinem der drei Fälle ist also die saure

Nitrogruppe vom Karboxyl stark in Anspruch genommen, kann also einen grossen Teil ihres Einflusses auf das Chlor geltend machen, der in der Abweichung der berechneten von den gefundenen Zahlen ihren greifbaren Ausdruck findet.

Von zusammengesetzten Nitroderivaten der Benzoësäure wurden mir noch eine Nitrovanillin-, Nitroveratrum- und Nitrocuminsäure zugänglich. Die ersten beiden stammten von G. Goldschmiedt in Wien, die letzte war die einzige einer von Prof. Alexejew geschenkten schönen Reihe von Azo-, Azoxy-etc.-Cumin- und Benzoësäuren, die wegen ihrer wenn auch geringen Löslichkeit in Wasser untersucht werden konnte; die anderen gestatteten wegen absoluter Unlöslichkeit leider keine Bestimmung einer Affinitätskonstanten.

Die Untersuchung dieser drei Präparate bot noch insofern Interesse, als die Leitfähigkeit das entscheidende Wort über ihre Konstitution sprechen sollte, eine Aufgabe, die mit Leichtigkeit erfüllt werden konnte.

Tab. 10. Nitrovanillinsäure $C_6H_2(OH)(OCH_3)(NO_2)(CO_2H)$.

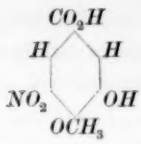
v	μ	$100m$	$100k$
600	82·83	23·46	0·0120
1200	108·60	30·76	0·0114
2400	139·70	39·58	0·0108

$\mu_\infty = 353.$
$k = 0·0120.$

Die durch geringe Verunreinigungen bedingte Abnahme der Konstanten ist nicht so bedeutend, um ein Verkennen des richtigen Wertes derselben möglich zu machen. Die Titration mit Barytwasser führte in diesem Falle, da die intensiv gelbe Farbe der Lösung die mit Phenolphtaleïn eintretende Rötung verdeckte, nicht zum gewünschten Ziele. Die Konzentration wurde daher ausnahmsweise durch Auflösen einer gewogenen Menge in einem bekannten Volumen Wasser normiert.

Die Konstante der Vanillinsäure beträgt $k = 0·00298$, durch Eintritt einer Nitrogruppe wird dieselbe mithin um das 4·03fache erhöht.

Die Vanillinsäure, die durch Zusammenwirken der Gruppen CO_2H, OH und OCH_3 am Benzolring in der gegenseitigen Stellung 1:3:4 charakterisiert ist, vermag daher weitere Substituenten nur noch in einer Meta- und den beiden Orthostellen zu binden. Die geringe Steigerung der Konstanten schliesst die Möglichkeit, dass eine Orthonitrovanillinsäure vorliege, völlig aus; die Säure ist mithin *m*-Nitrovanillinsäure:



Tab. 11. Nitroveratrumsäure $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
126	169·96	48·42	0·36
252	205·47	58·54	0·33
504	238·37	67·91	0·28

$\mu_\infty = 351.$
$k = 0·36.$

Die Säure ist nach der Abnahme der Konstanten auch nicht völlig rein, weitere Reinigungsversuche konnten jedoch bei der Geringfügigkeit der vorliegenden Probe nicht unternommen werden; jedenfalls gewähren die Werte der letzten Spalte genügenden Anhalt, um auf die Konstitution der Säure daraus schliessen zu können.

Die Veratrumsäure, $CO_2H:OCH_3:OCH_3 = 1:3:4$, hat, wie die Vanillinsäure, nur beide Ortho- und eine Metastelle frei; ihre Konstante beträgt $k = 0·00361$. Das Anwachsen der Konstanten auf den hundertfachen Wert durch Eintritt einer Nitrogruppe zeigt, dass Orthonitroveratrumsäure vorliegt.

Die beiden obigen Säuren bieten zu gleicher Zeit einen Beleg für die allgemeinere Gültigkeit der bei den Chlornitrobenzoësäuren gemachten Beobachtung, dass eine Nitrogruppe in Orthostellung den zu erwartenden Wert der Konstanten weniger variiert, als in Metastellung. Die zu erwartende Verstärkung beträgt für Orthostellung etwa 100, für Metastellung 5·9; beobachtet wurden 100 und 4·03.

Tab. 12. Nitrocuminsäure $C_6H_3.NO_2.C_3H_7.CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
2008	167·84	47·95	0·0215
4016	207·33	59·24	0·0210

$\mu_\infty = 350.$
$k = 0·0215.$

Die sehr gute Übereinstimmung der beiden Werte der letzten Spalte muss bei der ausserordentlich starken Verdünnung als Zufall bezeichnet werden.

Die Cuminsäure vermag als Paraisopropylbenzoësäure noch Substituenten in Ortho- und Metastellung zu binden; ihre Konstante wurde

zu $k = 0{\cdot}0050$ gefunden. Die vorliegende Säure besitzt eine 4·3mal grössere Affinitätskonstante, ist also *m*-Nitrocuminsäure.

Von Herrn Prof. Stohmann erhielt ich Proben von *mm*-Dimethylbenzoësäure nebst ihren Oxydationsprodukten Uvitin- und Trimesinsäure, sowie Benzoltetra- und -hexacarbonsäuren.

Tab. 13. Mesitylensäure $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
835·6	65·43	18·48	0·00478
1671·2	87·00	24·58	0·00479

$\mu_\infty = 354.$
$k = 0{\cdot}00478.$

Die Konstante der entsprechenden einfach methylierten Säure, der *m*-Toluylsäure, beträgt 0·00514. Durch Eintritt eines zweiten Methyls an Metastelle findet, wie zu erwarten, eine weitere Schwächung der Säure statt, und zwar ist diese fast genau so gross, wie sie durch das erste Methyl in der Konstanten der Benzoësäure ($k = 0{\cdot}0060$) bewirkt wurde, denn durch Multiplikation der Konstanten der Mesitylensäure mit 1·08 ergiebt sich die der *m*-Toluylsäure und durch deren Multiplikation mit 1·10 die der Benzoësäure. Eine merkliche gegenseitige Beeinflussung der beiden Methylgruppen ist also nicht wahrnehmbar.

Tab. 14. Uvitinsäure $C_6H_3.CH_3.(CO_2H)_2$.

v	μ	$100m$	$100k$
241·35	83·58	23·68	0·030
482·7	116·50	33·00	0·034
965·4	158·8	44·99	0·038
1930·8	217·0	61·48	0·048

$\mu_\infty = 353.$
$k = 0{\cdot}030.$

Das Anwachsen der Werte der letzten Reihe mit steigender Verdünnung zeigt die Teilnahme des zweiten Wasserstoffatomes an der Dissociation. Beim Vergleich mit der Konstanten der entsprechenden *m*-Phtalsäure, $k = 0{\cdot}0287$, fällt die durch Methyl bedingte Erhöhung des Wertes der Konstanten auf. Vielleicht beruht dies auf ähnlichen Verhältnissen, wie ich sie bei den substituierten Malon- und Bernsteinsäuren breiter ausführen werde, auf durch die anziehende Kraft des Methyls bewirkter Annäherung der beiden Carboxyle aneinander. Indessen ist der Unterschied nicht eben bedeutend und fällt in die möglichen Versuchsfehler.

Polycarbonsäuren des Benzols:

Tab. 15. Trimesinsäure $C_6H_3.(CO_2H)_3$ 1:3:5.

v	μ	$100m$	$100k$
55	56·54	16·06	0·0551
110	85·30	24·23	0·0705
220	125·5	35·65	0·0898
440	168·7	—	—
880	225·0	—	—
1760	292·1	—	—

$\mu_\infty = 352.$

Während bei *m*-Phtalsäure, erst nachdem ca. 50 % der Säure dissociiert sind, die Wirkung des zweiten Wasserstoffatoms merkbar wird, befindet sich die obige Benzoltricarbonsäure von Anfang an nicht mehr in dem ersten Stadium der Dissociation; die Säure ist, wie zu erwarten, erheblich stärker als Metaphtalsäure ($k = 0·0287$).

Tab. 16. Pyromellithsäure $C_6H_2.(CO_2H)_4$.

v	μ
69·9	240·5
139·8	298·7
279·6	362·5
559·2	431·5
1118·4	505·15
2236·8	577·7

Tab. 17. Mellithsäure $C_6(CO_2H)_6$.

69·9	421·6
139·8	491·4
279·6	564·3
559·2	640·9
1118·4	717·7
2236·8	797·8

Die Säuren sind infolge der grossen Anzahl von Carboxylen ziemlich stark geworden, bleiben jedoch in Übereinstimmung mit der Thatsache, dass Piridindicarbonsäuren besser als die entsprechenden Benzolderivate leiten, hinter den entsprechenden Pyridinsäuren an Stärke weit zurück. Trimesinsäure ist bedeutend schwächer als jede der drei untersuchten Pyridintricarbonsäuren, Pyromellithsäure leitet schlechter als Pyridintetracarbonsäure, und Mellithsäure wird sogar von der Pyridinpentacarbonsäure an Stärke noch bedeutend übertroffen.

Im Anschluss an diese Carbonsäuren des Benzols teile ich Messungen an einigen Säuren mit kondensierten Benzolringen, den Naphtoësäuren nebst einigen Derivaten, mit:

Tab. 17. α-Naphtoësäure $C_{10}H_7.CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
2133	167	47·71	0·0204

$\mu_\infty = 350.$
$k = 0·0204.$

Tab. 17. β-Naphtoësäure $C_{10}H_7.CO_2H$.

3124	128·3	36·66	0·00678

$\mu_\infty = 350.$
$k = 0·00678.$

Beide Säuren sind in Wasser äusserst schwer löslich. Es wurde daher, um die Versuchsfehler so weit als möglich zu verkleinern, zur Titration dieser Säuren äusserst verdünntes Barytwasser, etwa $\frac{1}{4000}$-normal, verwendet und ausserdem durch Kontrollbestimmungen die Richtigkeit der obigen Werte bestätigt, so dass dieselben volles Zutrauen verdienen.

Die α-Naphtoësäure ist eine Benzoësäure, deren Ortho- und Metastelle durch einen doppelt verketteten, vier stark negative Kohlenstoffatome führenden Tetrolring besetzt sind; bei der β-Naphtoësäure gilt das Gleiche von der Para- und Metastelle. Falls dieser Ring sich negativ, wie Phenyl, verhält, ist für beide Säuren eine höhere Konstante als die der Benzoësäure ($k = 0·0060$) zu erwarten; ferner muss nach der Erfahrung, dass derartige Substituenten in Orthostellung stärker wirken, als in Meta- und Parastellung, die α-Naphtoësäure die stärkere von beiden sein. Die Resultate stehen hiermit im besten Einklange, denn die Konstante der α-Naphtoësäure ist 3·4, die der β-Naphtoësäure 1·13mal grösser, als die der Benzoësäure. Die β-Naphtoësäure stammte von Herrn Prof. Stohmann, die α-Naphtoësäure von Herrn Prof. Baeyer in München, von welchem ich noch einige hydrierte Derivate dieser Säure erhielt:

Tab. 18. α-(labile)Dihydro-α-Naphtoësäure $C_{10}H_9.CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
80·17	31·90	9·11	0·0114
160·34	44·25	12·64	0·0114
320·68	61·16	17·48	0·0115
641·36	83·48	23·85	0·0115
1282·72	112·10	32·03	0·0112

$\mu_\infty = 350.$
$k = 0·0114.$

Tab. 19. β-(stabile) Dihydro-α-Naphtoësäure $C_{10}H_9.CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
335·1	52·98	15·14	0·0081
670·2	72·10	20·60	0·0080
1340·4	99·08	28·31	0·0084?
2680·8	128·66	36·76	0·0080

$\mu_\infty = 350.$
$k = 0·0081.$

Beide Säuren sind schwächer als α-Naphtoësäure, was mit der positiven Natur des addierten Wasserstoffs im Zusammenhang steht; die β-Säure dürfte daher auch den Wasserstoff in grösserer Nähe zum Carboxyle gebunden enthalten, wie die α-Säure.

Tab. 20. Tetrahydro-α-Naphtoësäure $C_{10}H_{11}.CO_2H$.

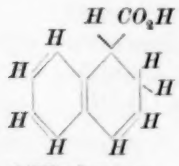
112·6	23·91	6·83	0·00445
225·2	33·05	9·44	0·00437
450·4	46·07	13·16	0·00443
900·8	63·41	18·12	0·00445
1801·6	86·20	24·63	0·00445
3603·2	114·84	32·81	0·00445

$\mu_\infty = 350.$
$k = 0·00445.$

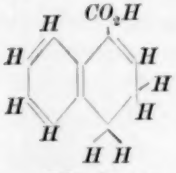
Die Konstante zeigt durch das ganze Gebiet der Untersuchung hindurch ein völliges Gleichbleiben, ein Beweis für die vorzügliche Reinheit des Präparats.

Die Konstante der α-Dihydro-α-Naphtoësäure ist 0·56, die der β-Säure 0·40mal so gross, wie die der α-Naphtoësäure.

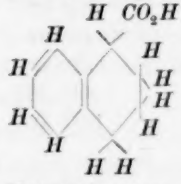
Ist die Tetrahydro-α-Naphtoësäure analog den beiden oben untersuchten Dihydro-α-Naphtoësäuren konstruiert, sind also in den beiden letzteren Säuren die beiden Wasserstoffatome in beiden Fällen nicht an dieselben zwei Kohlenstoffatome angelagert (geometrische Isomerie), sind diese Säuren also einfach strukturisomer, so lässt sich für dieselbe die Höhe der Konstanten zu $0·0204 . 0·56 . 0·40 = 0·00457$ erwarten. Der gefundene Wert stimmt so vorzüglich (auf 2·7 %) mit diesem überein, dass die Annahme einer geometrischen Isomerie in diesen Fällen ausgeschlossen scheint. Den Säuren dürften daher die Formeln zukommen:



β-Dihydrosäure.



α-Dihydrosäure.



Tetrahydrosäure.

2. Zweibasische Säuren.

Die Reihe der zweibasischen gesättigten Säuren der Fettreihe konnte durch Untersuchung der Azelaïnsäure, ein Stohmannsches Präparat, sowie durch Neubestimmung der Konstanten der Korksäure vervollständigt werden. Die benutzte völlig reine Korksäure wurde von Herrn Mager im Laboratorium des Herrn Prof. Wislicenus aus Ricinusöl dargestellt.

Tab. 21. Korksäure $(CH_2)_6(CO_2H)_2$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
86·24	17·54	5·00	0·00311
172·48	24·82	7·10	0·00312
344·96	34·62	9·85	0·00313
689·92	48·30	13·79	0·00318
1379·84	67·30	19·17	0·00328

$\mu_\infty = 351.$
$k = 0·00311.$

Tab. 22. Azelaïnsäure $(CH_2)_7(CO_2H)_2$.

84·16	17·05	4·87	0·00296
168·32	23·95	6·84	0·00299
336·64	32·83	9·38	0·00302
673·28	46·90	13·40	0·00308
1346·56	65·51	18·72	0·00319

$\mu_\infty = 350.$
$k = 0·00296.$

Eine weiter unten angeführte Neubestimmung der Konstanten der Malonsäure ergab diese zu $k = 0·171$. Die Reihe der zweibasischen gesättigten Säuren der Fettreihe besitzt demnach folgende Affinitätskonstanten:

Name	Konstante	Name	Konstante
Oxalsäure	ca. 10	Pimelinsäure	0·00357
Malonsäure	0·171	Korksäure	0·00311
Bernsteinsäure	0·00665	Azelaïnsäure	0·00296
Glutarsäure	0·00475	Sebacinsäure	0·00234
Adipinsäure	0·00371		

Der Verlauf der Konstanten ist durch die neue Konstante für Korksäure ziemlich regelmässig geworden. Adipin- und Pimelinsäure lehnen sich enger aneinander, ebenso Kork- und Azelaïnsäure; im ersteren Falle beträgt die Abnahme 0·00014, im letzteren 0·00015, während der Unterschied zwischen Pimelin- und Korksäure bedeutend grösser, $= 0·00046$, ist.

Abkömmlinge der Malonsäure:

Tab. 23. Propylmalonsäure $CH.C_3H_7.(CO_2H)_2$.

v	μ	$100m$	$100k$
15·93	44·61	12·53	0·113
31·86	61·47	17·27	0·113
63·72	83·62	23·49	0·113
127·44	111·5	31·32	0·112
254·88	145·7	40·93	0·112
509·76	184·0	51·69	0·108
1019·52	224·9	63·17	0·106

$\mu_\infty = 356.$
$k = 0·113.$

Tab. 24. Isopropylmalonsäure $CH.C_3H_7.(CO_2H)_2$.

14·34	44·91	12·61	0·127
28·68	62·37	17·52	0·129
57·36	84·04	23·61	0·127
114·72	112·0	31·46	0·126
229·44	146·3	41·09	0·125
458·88	186·9	52·50	0·127
917·76	229·4	64·16	0·127

$\mu_\infty = 356.$
$k = 0·127.$

Tab. 25. Äthylmethylmalonsäure $C.C_2H_5.CH_3.(CO_2H)_2$.

11·29	45·67	12·87	0·169
22·58	62·95	17·73	0·169
45·16	85·72	24·15	0·170
90·32	114·05	32·12	0·168
180·64	148·4	41·80	0·166
361·28	187·8	52·90	0·165
722·56	230·4	64·90	0·165
1445·12	269·5	75·91	0·165

$\mu_\infty = 355.$
$k = 0·167.$

Die auffallende Höhe der Konstanten der letzten Säure, die über die durch die Erfahrung gezogenen Grenzen hinausging, veranlasste mich einmal zu Kontrollbestimmungen, und bei deren völliger Deckung mit den obigen zur Neubestimmung der Konstanten der Malonsäure. Das Präparat wurde mir von Herrn Dr. Beckmann freundlichst überlassen.

Tab. 26. Malonsäure $CH_2.(CO_2H)_2$.

23·3	64·58	18·04	0·171
46·6	87·70	24·49	0·171

v	μ	$100m$	$100k$
93·2	117·05	32·97	0·171
186·4	153·2	42·79	0·168
372·8	194·5	54·33	0·174
745·6	239·0	66·76	0·180
1491·2	281·7	78·69	0·195

$\mu_\infty = 358.$
$k = 0·171.$

Die Konstante der Äthylmethylmalonsäure ist um ein Geringes kleiner als die obige, die Säure nimmt also keine Ausnahmestellung ein.

Für Methyl-, Äthyl- und Dimethylmalonsäure fand Herr Prof. Ostwald die Konstanten $k = 0·087$ resp. $k = 0·127$ und $k = 0·077$. Wie verschieden die sich sonst so ähnlich verhaltenden Gruppen Äthyl und Methyl unter Umständen wirken können, ist aus den so stark verschiedenen Konstanten der Dimethyl- und Methyläthylmalonsäure zu ersehen; jener kommt die niedrigste Konstante unter sämtlichen untersuchten Säuren dieses Gebietes zu ($k = 0·077$), während diese fast so gut wie die Malonsäure selbst leitet. In allen angeführten und bekannten Fällen verhalten sie sich jedoch positiv, schwächen daher die Säure.

Die Konstanten der Propyl- und Isopropylmalonsäure sind etwa um 12% verschieden, der Eintritt der verzweigten Isopropylgruppe beeinflusst die Konstante der Malonsäure weniger, als die des normal konstruierten Propyls.

Substituierte Bernsteinsäuren: Ebenso wie die substituierten Malonsäuren wurde mir ein Teil der Präparate dieser Säuren von Herrn Prof. Stohmann geschenkt. Symmetrische Dimethyl- und die beiden symmetrischen Äthylmethylbernsteinsäuren stammen von Zelinsky-Odessa, Tetramethylbernsteinsäure von V. Meyer-Heidelberg.

Tab. 27. Äthylbernsteinsäure $C_2H_3.C_2H_5.(CO_2H)_2$.

44·18	21·12	5·96	0·0086
88·36	28·84	8·14	0·0084?
176·72	41·18	11·63	0·0087
353·44	56·76	16·03	0·0087
706·88	77·57	21·91	0·0087
1413·76	104·90	29·64	0·0088

$\mu_\infty = 354.$
$k = 0·0086.$

Tab. 28. asymm. Dimethylbernsteinsäure $C_2H_2(CH_3)_2(CO_2H)_2$.

33·84	18·03	5·12	0·0081
67·68	25·22	7·16	0·0082
135·36	35·11	9·98	0·0082

v	μ	$100m$	$100k$
270·72	48·60	13·81	0·0082
541·44	66·55	18·91	0·0082
1082·88	90·04	25·58	0·0082
2165·76	120·40	24·20	0·0083

$\mu_\infty = 352.$
$k = 0·0082.$

Tab. 29. symm. Dimethylbernsteinsäure $C_2H_2(CH_3)_2(CO_2H)_2$.

139	54·54	15·49	0·0204
278	74·37	21·13	0·0204
556	101·10	28·72	0·0208
1112	134·0	38·07	0·0210

$\mu_\infty = 352.$
$k = 0·0204.$

Tab. 30. Tetramethylbernsteinsäure $C_2(CH_3)_4(CO_2H)_2$.

132·51	64·34	18·38	0·0312
265·02	87·64	25·04	0·0316
530·04	116·60	33·31	0·0314
1060·08	152·2	43·49	0·0316
2120·16	191·3	54·66	0·0312

$\mu_\infty = 350.$
$k = 0·0314.$

Tab. 31. α-symm. Äthylmethylbernsteinsäure. Fp. 84°. $C_2H_2.C_2H_5.CH_3.(CO_2H)_2$.

201	63·71	18·05	0·0198
402	86·24	24·43	0·0196
804	115·80	32·81	0·0199
1608	152·2	43·11	0·0203

$\mu_\infty = 353.$
$k = 0·0198.$

Tab. 32. β-symm. Äthylmethylbernsteinsäure. Fp. 169°–170°. $C_2H_2.C_2H_5.CH_3.(CO_2H)_2$.

162	59·44	16·83	0·0211
324	80·93	22·94	0·0210
648	109·30	30·96	0·0214
1296	145·30	41·16	0·0222

$\mu_\infty = 353.$
$k = 0·0210.$

Kurz vor Veröffentlichung der obigen Untersuchungsreihen teilte P. Walden in Riga die von ihm ebenfalls bestimmten Affinitätskonstanten von drei dieser Säuren, der Äthyl-, symmetrischen Dimethyl- und der einen Äthylmethylbernsteinsäure mit; die Resultate stimmen

innerhalb Grenzen von 5%, was der Grösse der zulässigen Versuchsfehler entspricht, überein.

In das Bereich der Untersuchungen sind sämtliche dargestellte Äthyl- und Methylgruppen gebunden enthaltende Bernsteinsäuren gezogen worden, mit alleiniger Ausnahme der asymmetrischen Diäthyl- und der Tetraäthylbernsteinsäure, deren Konstanten sich jedoch nach den vorliegenden Erfahrungen sehr annähernd schätzen lassen: sie dürften nicht wesentlich verschieden von denen der asymmetrischen Dimethyl- resp. der Tetramethylbernsteinsäure sein. Der besseren Übersicht halber stelle ich in der folgenden Tabelle die Konstanten sämtlicher hierhergehöriger Säuren zusammen:

Name der Säure	Konstante
Bernsteinsäure	0·00665
Methylbernsteinsäure	0·0086
Äthylbernsteinsäure	0·0086
asymm. Dimethylbernsteinsäure	0·0082
α-symm. Dimethylbernsteinsäure	0·0122 (Walden)
β-symm. Dimethylbernsteinsäure	0·0204
Tetramethylbernsteinsäure	0·0314
α-symm. Diäthylbernsteinsäure	0·0245 } (Walden)
β-symm. Diäthylbernsteinsäure	0·0343 }
α-symm. Äthylmethylbernsteinsäure	0·0198
β-symm. Äthylmethylbernsteinsäure	0·0210

Wie sich bei den substituierten Malonsäuren die alte Erfahrung bestätigt hat, dass Methyl, Äthyl etc. schwächend auf die Konstante einwirken, so zeigen sämtliche derartig substituierte Bernsteinsäuren ebenfalls in Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen ein besseres Leitungsvermögen, als die Bernsteinsäure. Inwieweit dieses scheinbar abnorme Verhalten im Zusammenhang mit der Konstitution der betreffenden Säuren steht, wird weiter unten nach Mitteilung der empirisch an Glutar- und Adipinsäureabkömmlingen gemachten Beobachtungen besprochen werden.

Substituierte Glutar- und Adipinsäuren:

Tab. 33. α-Methylglutarsäure $C_3H_5.CH_3.(CO_2H)_2$.

v	μ	$100m$	$100k$
31·55	14·15	4·01	0·0053
63·12	20·12	5·70	0·0055
126·24	28·02	7·93	0·0054
252·48	39·30	11·13	0·0055
504·96	54·03	15·31	0·0055
1009·82	74·60	21·13	0·0056

$\mu_\infty = 353.$

$k = 0·0054.$

Tab. 34. α-symm. Dimethylglutarsäure $C_3H_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$

v	μ	$100m$	$100k$
101·6	24·74	7·05	0·0053
203·2	34·91	9·95	0·0054
406·4	48·66	13·85	0·0055
812·8	67·16	19·13	0·0056
1625·6	92·70	26·41	0·0058

$\mu_\infty = 351.$
$k = 0·0053.$

Tab. 35. β-symm. Dimethylglutarsäure $C_3H_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$.

93·25	24·19	6·89	0·0055
186·5	33·82	9·63	0·0055
373	47·22	13·45	0·0056
746	65·95	18·79	0·0058
1472	91·20	25·98	0·0061

$\mu_\infty = 351.$
$k = 0·0055.$

Tab. 36. α-symm. Diäthylglutarsäure $C_3H_4(C_2H_5)_2(CO_2H)_2$.

139·5	29·54	8·42	0·0055
279	40·79	11·62	0·0055
558	56·75	16·16	0·0056
1116	78·40	22·34	0·0058
2232	108·34	30·87	0·0062

$\mu_\infty = 351.$
$k = 0·0055.$

Tab. 37. symm. Dimethyladipinsäure[1]) $C_4H_6(CH_3)_2(CO_2H)_2$.

85·32	18·53	5·29	0·00347
170·64	25·95	7·41	0·00348
341·28	36·27	10·36	0·00351
682·56	50·00	14·29	0·00349
1365·12	68·48	19·57	0·00349

$\mu_\infty = 350.$
$k = 0·00348.$

Ähnlich wie den substituierten Malonsäuren das Verhalten eigentümlich ist, schlechter als die Muttersubstanzen zu leiten, wie die Bernsteinsäure mit Hülfe derselben Gruppen im Gegensatz hierzu eine Erhöhung der Affinitätskonstanten bewirkt, bietet das dritte Glied dieser Säurereihe, welches Wasserstoff unbeschadet seines Charakters als zweibasische Säure durch andere Atome resp. Gruppen zu ersetzen vermag, die Glutarsäure, einen dritten interessanten Fall dar: Durch Methyl

[1]) Siehe Bemerkung auf Seite 417.

tritt zunächst ein Anwachsen der Konstanten auf den 1·14fachen Wert ein; eine eintretende Äthylgruppe wird nach Analogie der an Bernsteinsäure gemachten Erfahrungen denselben Wert verursachen. Weiter an symmetrischer Stelle eintretendes Methyl oder Äthyl, gleichviel wie seine Lagerung in der Molekel ist, bewirkt weder weitere Erhöhung noch Verminderung des Wertes der Konstanten. Höchstwahrscheinlich würde eine Trimethylglutarsäure dann wieder einen kleineren Wert der Konstanten haben.

Die folgenden Betrachtungen haben den Zweck, diese Verhältnisse in Einklang mit der Konstitution der betreffenden Substanzen zu bringen, zu zeigen, dass sie sich als eine notwendige Folge dieses ihres inneren Aufbaues darstellen lassen.

Wie Wislicenus in seiner Abhandlung „Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen“ ausführt, wird, wenn man sich die vier Valenzen des Kohlenstoffs in den Ecken eines Tetraëders wirkend denkt, dieses nur reguläre Gestalt haben, wenn alle vier Valenzen durch Gruppen oder Atome von völlig gleicher Natur in Anspruch genommen sind.

Infolge der Affinitätskräfte, die man auch innerhalb der Molekel noch zwischen den Atomen als anziehend wirkend annehmen muss, werden bei verschiedenen Eigenschaften dieser Atome resp. Gruppen die mannigfachsten Verzerrungen der Grundgestalt eintreten.

Der Malonsäure liegt ein derartiges einfaches Kohlenstoffsystem zu Grunde, das durch zwei verschiedene Arten von Substituenten, zwei positive Wasserstoffatome und zwei negative Carboxylgruppen die Befriedigung seiner vier Valenzen findet. Das Resultat der Wirkung derselben auf einander wird der Übergang des regulären Kernkohlenstofftetraëders in ein tetragonales Sphenoïd sein.

Ersetzt man ein Wasserstoffatom der Malonsäure durch eine Gruppe dritter Art, z. B. durch Methyl, so werden folgende Verhältnisse eintreten: Die Entfernung der Carboxyle ändert sich bei ihrer gleichbleibenden negativen Beschaffenheit nur wenig oder gar nicht, wohl aber bei der stärker positiven Natur des Methyls gegenüber Wasserstoff einmal die Entfernung des ersteren vom letzteren, und weiter die des Methyls von den Carboxylen.

Das stärker positive Methyl rückt in grössere Nähe zu den negativen Carboxylen, als früher der Wasserstoff, und macht aus dieser seinen schwächenden Einfluss geltend; analog sind die Verhältnisse, die durch Austausch eines Wasserstoffatoms der Malonsäure gegen Äthyl-, Propyl- und Isopropylgruppen geschaffen werden, denn da diese sämt-

lichen Gruppen stärker positiv als Wasserstoff sind, beeinflussen sie die Konstante in gleichem Sinne wie Methyl, sie schwächen. Ihrer verschieden stark positiven Beschaffenheit entsprechen die verschieden hohen Konstanten dieser substituierten Malonsäuren. Bei Einführung weiterer positiver Gruppen an Stelle des letzten vertretbaren Wasserstoffatoms der Malonsäure werden auch diese das Bestreben haben, in grössere Nähe zu den Carboxylen zu rücken, also zu schwächen; die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten, die bei ihrer unmittelbaren Nachbarschaft bedeutend sein muss, begründet die regellosen Konstanten der substituierten Malonsäuren; in ihnen finden die mannigfachen Vorgänge innerhalb der Molekel ihren Ausdruck.

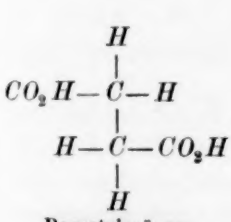
Weiteres Eingehen auf die Einzelheiten der gegenseitigen Stellung der substituierten Gruppen zueinander verbietet sich, da die genaue Kenntnis der Gesetze, denen diese intramolekularen Vorgänge gehorchen, noch gänzlich mangelt.

Der Bernsteinsäure liegt ein Gerüst von zwei einwertig verbundenen Kohlenstoffatomen zu Grunde, von dem die anderen Atome und Gruppen gleichsam getragen werden; nach der von Wislicenus ausgebauten van't Hoffschen Theorie bedeutet dies zwei Tetraëder, die eine Ecke gemeinsam haben, während die sechs freien die Träger der Atome und Gruppen sind, durch deren Zusammenwirken die charakteristischen Eigenschaften der Säure bedingt werden.

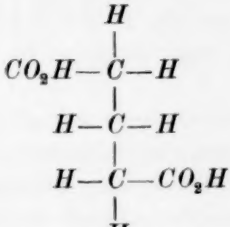
Die Frage, ob beide Tetraëder gegeneinander frei drehbar, also in Abwesenheit etwaiger Wärmestösse in beliebige indifferente Gleichgewichtslagen sich begeben können, muss unbedingt verneint werden; denn gesetzt den Fall, dass in der Bernsteinsäure die beiden die Carboxyle gebunden haltenden Tetraëder sich frei um eine gemeinsame Axe drehen könnten, so würde im Laufe dieser Drehung die Entfernung der beiden Carboxyle von einander eine Reihe von verschiedenen Werten annehmen; die Konstante jeder zweibasischen Säure, also auch der Bernsteinsäure, wird aber ausser durch die Beschaffenheit der darin enthaltenen Atome und Gruppen wesentlich mit durch die Entfernung ihrer beiden Carboxyle voneinander bestimmt. Da in dem angenommenen Falle die Beschaffenheit der einzelnen Bausteine der Bernsteinsäuremolekel selbstverständlich dieselbe bleibt, so müsste die variable Entfernung der Carboxyle in einer ganzen Reihe von regellosen Konstanten für Bernsteinsäure ihren Ausdruck finden; alle untersuchten Bernsteinsäuren haben nur die eine Konstante $K = 0{,}00665$ ergeben, es existiert also nur eine ganz bestimmte Stellung der beiden Carboxyle zu einander, die gegenseitige Stellung der Tetraëder ist fixiert.

Nach Feststellung der Thatsache, dass nur eine ganz bestimmte Stellung der beiden Tetraëder mit ihren gebundenen Gruppen in der Bernsteinsäure möglich ist, also dem besten Ausgleich der inneren Affinitäten entspricht, drängt sich sofort die weitere Frage auf, welches diese begünstigte Lage sei. Unter der Voraussetzung, dass Glutar- und Adipinsäure der Bernsteinsäure analog construiert sind, was nach ihren Konstanten unzweifelhaft ist, lässt sich dies an der Hand des oben mitgeteilten Beobachtungsmaterials beantworten.

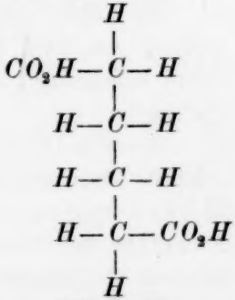
Die Thatsache, dass in die Bernsteinsäure eingeführte Gruppen von derselben Art wie Methyl zum Theil ziemlich beträchtliches Anwachsen der Konstanten bewirken, kann auf zwei Möglichkeiten beruhen: Entweder kehrt Methyl seine nicht nur bei Ameisen- und Essigsäure, sondern in fast allen übrigen Fällen ebenso beobachtete Eigenschaft, seiner positiven Natur entsprechend schwächend zu wirken, bei der Bernsteinsäure in die gegenteilige um, und beeinflusst die Carboxylgruppen genau wie ein ziemlich stark negativer Substituent, oder sein schwächender Einfluss auf die Carboxyle bleibt bestehen, wird jedoch durch irgend einen sekundären Vorgang überkompensiert. Der erste Fall, an sich selbst schon nicht sehr wahrscheinlich, würde geradezu ein Beweis für die hohe Bedenklichkeit jedes Analogieschlusses sein angesichts des total verschiedenen Verhaltens der Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure:



Bernsteinsäure.



Glutarsäure.



Adipinsäure.

Man kann sich kaum analoger zusammengesetzte Körper vorstellen, als die normalen Glieder einer derartigen homologen Reihe, wie die der drei oben genannten Säuren. Dass die bei der Glutarsäure zwischen die beiden die Carboxyle führenden Tetraëder eingeschobene Methylengruppe, und ebenso die zweite, durch deren Zwischentreten die Glutar- in Adipinsäure übergeht, keinen direkten Einfluss auf die beiden Carboxyle ausüben, zeigen die langsam abnehmenden drei Konstanten dieser Säuren: Bernsteinsäure $K = 0{\cdot}00665$, Glutarsäure $K = 0{\cdot}00475$ und Adipinsäure $K = 0{\cdot}00371$, die lediglich durch die infolge Zwischen-

tretens der genannten Gruppen bewirkte Entfernung der Carboxyle bestimmt werden.

Würde also Methyl etc. bei der Bernsteinsäure direkt verstärkend wirken, so liesse sich dies bei den beiden anderen Säuren, und zwar genau ebenso stark, ebenfalls erwarten.

Die Erfahrung zeigt das Gegenteil: Monomethylbernsteinsäure hat eine 1·29-, α-symm. Dimethylbernsteinsäure eine 3·07- und β-symm. eine 1·83 mal grössere Konstante als Bernsteinsäure.

Monomethylglutarsäure ist nur 1·14 mal stärker als Glutarsäure; ein weiterer Eintritt von Methyl ist ohne weiteren Einfluss auf die Stärke der Säure.

Symm. Dimethyladipinsäure hat eine kleinere Konstante als Adipinsäure.

Die Möglichkeit, dass Methyl durch direkte Beeinflussung der Carboxyle eine Erhöhung der Konstanten bewirke, ist hiernach fast völlig ausgeschlossen, es bleibt nur die zweite Möglichkeit übrig: „Methyl-etc.-Gruppen behalten bei der Bernsteinsäure und analog zusammengesetzten Säuren ihre auf die Carboxyle wirkenden schwächenden Eigenschaften bei, dieselben werden in den Fällen, wo Verstärkung beobachtet wird, durch einen sekundären Vorgang überkompensiert.“ Es fragt sich nun, welcher Art dieser sekundäre Vorgang ist.

Die Stärke einer zweibasischen Säure hängt, wie schon oben ausgeführt, von zwei Faktoren ab: 1) der Natur der in der Molekel der Säure befindlichen Atome resp. Gruppen; 2) dem Abstande der beiden Carboxyle.

Dass der Punkt 1) das abnorme Verhalten der Bernsteinsäure nicht erklären kann, geht aus dem Obigen hervor; die durch Eintritt von Methyl bewirkte Erhöhung der Leitfähigkeit ist also eine Funktion des Abstandes der beiden Carboxyle, oder mit anderen Worten, da bekanntlich bei sonst analogen Verhältnissen der geringsten Entfernung der beiden Carboxyle die grösste Konstante und umgekehrt entspricht: „In der Bernsteinsäure findet durch Eintritt von Methyl etc. Annäherung der Carboxyle aneinander statt.“

Von allen untersuchten Derivaten hat die Bernsteinsäure die kleinste Konstante, ihr kommt also unter diesen die grösste Entfernung ihrer beiden Carboxylgruppen zu. Bei der hieraus sich ergebenden Unmöglichkeit, dass in ihr beide Carboxylgruppen übereinander gelagert sind und bei der weiter oben hervorgehobenen Thatsache, dass sich dieselben in gegenseitigem stabilen Gleichgewichte befinden, bleiben für ihre ge-

genseitige Stellung wieder nur zwei Möglichkeiten übrig; entweder steht jede Carboxylgruppe über resp. unter einem Wasserstoffatome des benachbarten Tetraëders, oder jedes Carboxyl ist mitten zwischen den beiden Wasserstoffatomen des benachbarten Tetraëders angeordnet, sodass die Sitzpunkte der Carboxyle an den Tetraëdern und die gemeinsame Ecke der letzteren eine Gerade bilden (s. Fig. 1).

Ich möchte aus folgenden Gründen der letzteren Anordnung den Vorzug geben:

Wird in die Bernsteinsäure eine Methylgruppe z. B. in (b') eingeführt, so bewirkt dieselbe Erhöhung der Konstanten, es findet also Annäherung der beiden Carboxyle statt. Bei Annahme des obigen Schemas

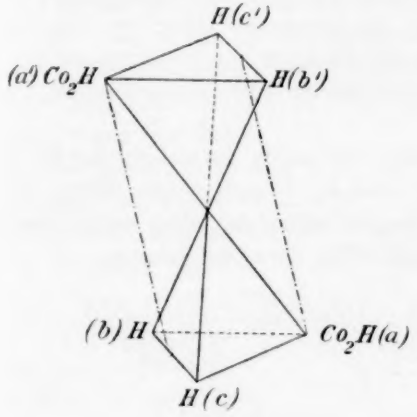


Fig. 1.

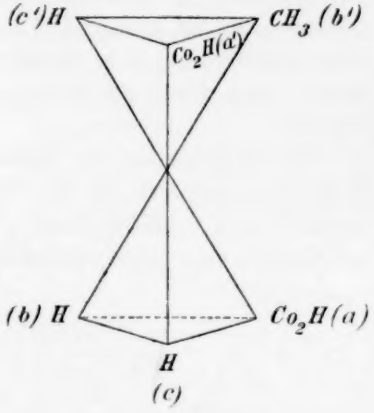


Fig. 2.

für Bernsteinsäure wird diese ohne weiteres erklärlich; das stärker als Wasserstoff positive Methyl hat grössere Affinität zu der negativen Carboxylgruppe des benachbarten Tetraëders als jener und bewirkt infolgedessen Drehung der beiden Tetraëder gegeneinander bis zum Erreichen der kleinsten Entfernung zwischen CH_3 und CO_2H, d. h. CH_3 stellt sich über CO_2H (s. Fig. 2); die damit verbundene Annäherung der Carboxyle erklärt die höhere Konstante (Methylbernsteinsäure $K = 0{\cdot}0086$).

Ein zweites an symmetrischer Stelle eintretendes Methyl, was also in (b) oder (c) geschehen kann, erhöht die Konstante weiterhin beträchtlich; die Konstanten der beiden zweifach methylierten Säuren sind $K_1 = 0{\cdot}0122$ und $K_2 = 0{\cdot}0204$. Die weitere hiernach eingetretene Annäherung der beiden Carboxyle kann in keinem der beiden möglichen Fälle durch weitere Drehung der beiden Tetraëder ihre Erklärung finden; denn tritt Methyl in (c) ein, so wird infolge seiner Affinität zu dem

Carboxyl in (a') die die Tetraëder an der freien Drehung hindernde Fessel durch ein zweites Band noch verstärkt, während bei seiner Einführung in (b) es zwar auf das Carboxyl in (a') seine anziehende Kraft geltend macht, aber Methyl und Carboxyl in (b') und (a) mit denselben Affinitäten, jedoch aus grösserer Nähe aufeinander wirken, sodass auch in diesem Falle keine Drehung eintreten wird, hierdurch mithin die erfolgte Annäherung der Carboxyle keine Erklärung findet.

Bei Ausschluss der Möglichkeit weiterer Drehung und angesichts der Thatsache, dass dennoch eine Annäherung der beiden Carboxyle eingetreten ist, lässt sich dieselbe nur durch die Annahme einer infolge der anziehenden Kräfte zwischen den beiden Methylen und Carboxylen der zwei Haupttetraëder eingetretenen Neigung derselben gegeneinander erklären, was bei genügender Kraft der wirkenden Affinitäten durchaus verständlich ist, da kein Grund zu der Annahme einer starren, unbeugsamen, etwa durch die Schwerpunkte beider Tetraëder gehenden Axe vorliegt.

Die Konstruktion der Glutarsäure ist analog derjenigen der Bernsteinsäure, also auch bei ihr wird etwa in (c) eintretendes Methyl die Annäherung der beiden Carboxylgruppen erstreben. Eine solche findet bei Eintritt einer Methylgruppe auch statt, denn die Konstante der α-

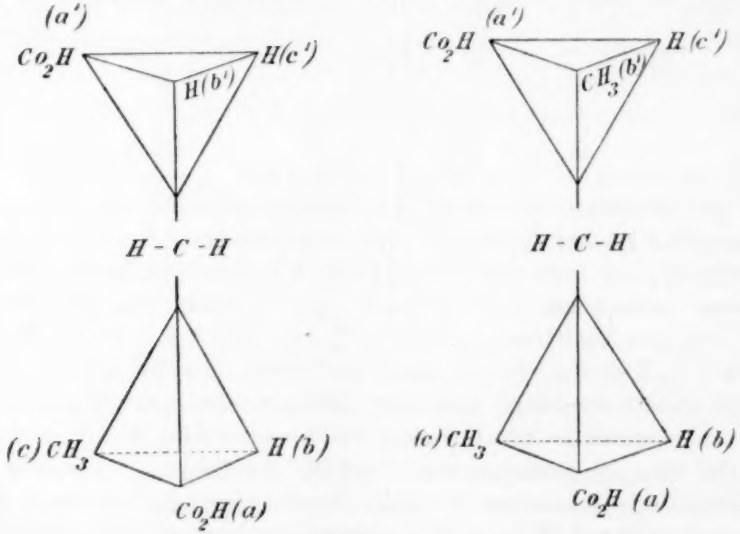


Fig. 3.

Methylglutarsäure ist 1·18mal grösser als die der Glutarsäure; bei weiterer Methylierung zeigt das Gleichbleiben der Konstanten, dass keine

erneute Näherung der Carboxyle eingetreten ist. Zum Vergleich seien die Schemata der Mono- und der entsprechenden symmetrischen Dimethylglutarsäure nebeneinander aufgezeichnet (s. Fig. 3).

Das Tetraëder der zwischenliegenden und, wie die oben angeführte Leitfähigkeit der Glutarsäure zeigt, unwesentlichen Methylengruppe ist der besseren Übersicht halber nicht ausgezeichnet worden. Würden in der Glutarsäure die Tetraëder dieselbe Stellung einnehmen, wie in ihrem Monomethylderivate, würde also die aus der oben angegebenen grösseren Konstanten hervorgehende eingetretene Näherung der Carboxyle dann nur durch eine infolge der stärkeren Affinität des positiven Methyls zum negativen Carboxyle eingetretene Neigung der beiden Tetraëder gegeneinander erklärt werden können, so wäre es unverständlich, warum nicht in der Dimethylglutarsäure dasselbe von neuem stattfinden sollte; denn das zweite in (*b'*) eintretende Methyl wirkt mit derselben Affinität auf das Carboxyl in (*a*), wie dasjenige in (*c*) auf das in (*a'*), würde also, wenn bei der ziemlich grossen Entfernung der beiden die Carboxyle führenden Tetraëder überhaupt noch kräftige Wirkung der Gruppen des einen auf die des anderen möglich wäre, eine weitere Neigung der beiden Tetraëder gegeneinander zur Folge haben. Dass dies nicht der Fall ist, zeigen die gleichen Konstanten der Methyl- und Dimethylglutarsäure (siehe diese); bei der Monomethylglutarsäure kann eine Neigung mithin noch viel weniger eingetreten sein, da die anziehende Kraft zwischen beiden Tetraëdern nur halb so gross, als bei der zweifach methylierten Säure ist. Die erfolgte Annäherung der beiden Carboxyle bei der Monomethylglutarsäure kann daher nur durch Drehung bewerk-

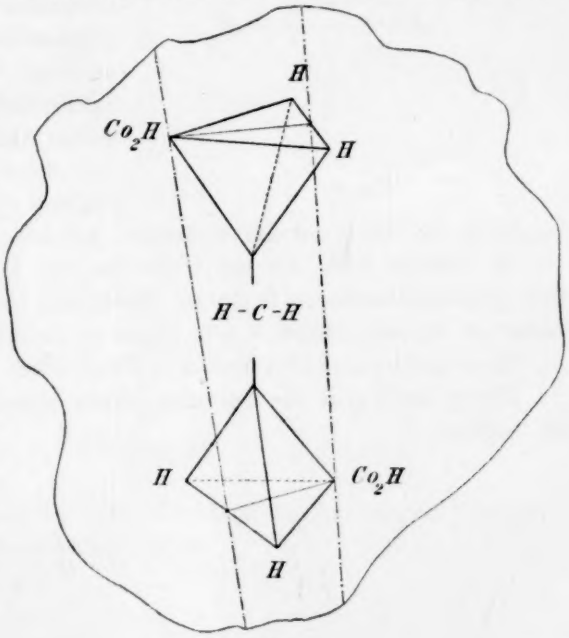


Fig. 4.

stelligt worden sein, d. h. die Carboxyle müssen vorher eine andere, fernere Lage zu einander eingenommen haben; es kann daher in der Glutarsäure nicht Carboxyl über Wasserstoff, sondern in grösserer Ferne vom anderen Carboxyle stehen: Über der Mitte zwischen zwei darunter resp. darüber gelagerten Wasserstoffatomen; so dass die Sitzpunkte der beiden Carboxyle und die Mittelpunkte der Verbindungslinien der beiden Wasserstoffatome in einer Ebene liegen (s. Fig. 4).

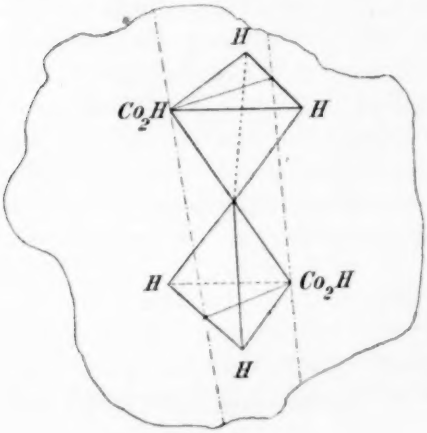


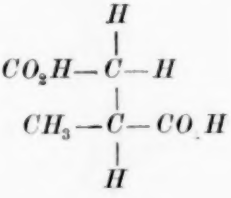
Fig. 5.

Der analog konstruierten Bernsteinsäure wird daher ebenfalls der schon weiter oben angegebene innere Aufbau zukommen (s. Fig. 5). Denn die Tetraëder der Bernsteinsäure halten an ihren freien Ecken dieselben Atome resp. Gruppen gefesselt, wie die Glutarsäure; wenn diese in der Glutarsäure nur bei obiger Anordnung im stabilen Gleichgewichte sind, so werden nicht dieselben Atome und Gruppen bei der Bernsteinsäure in anderer Stellung zu einander den besten Ausgleich der intramolekular wirkenden Affinitäten finden.

Es erübrigt noch, die mit Hülfe des hier Angeführten auf Grund ihrer Affinitätskonstanten leicht zu erklärenden Konstitutionen der substituierten Bernsteinsäuren u. s. w. näher zu detaillieren.

Monomethylbernsteinsäure: $k = 0{\cdot}0086$.

Methyl stellt sich aus den oben breiter ausgeführten Gründen unter Carboxyl:



Asymmetrische Dimethylbernsteinsäure: $k = 0{\cdot}0082$.

Die kleinere Konstante gegenüber der vorigen zeigt, dass wieder eine Drehung im rückläufigen Sinne eingetreten ist; die Stellung der Carboxyle ist dieselbe wie bei der Bernsteinsäure, das eine Tetraëder

nur etwas gegen das andere geneigt infolge der starken Anziehung der an einem Kohlenstoffatom gebundenen beiden Methyle auf das Carboxyl des benachbarten; etwa folgendermassen (s. Fig. 6):

Symmetrische Dimethylbernsteinsäuren: $k_1 = 0{\cdot}0122$ und $k_2 = 0{\cdot}0204$.

Methyl kann in die Monomethylbernsteinsäure an symmetrischer Stelle entweder unter Carboxyl oder Wasserstoff eintreten. Im ersteren Falle wird infolge der vereint wirkenden anziehenden Kräfte zwischen den Methylen und Carboxylen der benachbarten Tetraëder die grössere Annäherung der Carboxyle eintreten. Die stärkere der beiden Säuren hat daher folgende Konstitution:

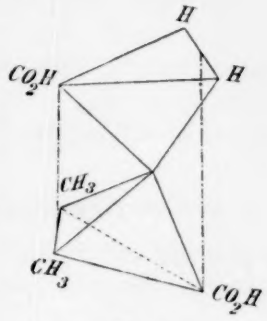
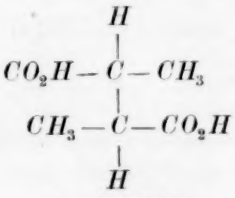
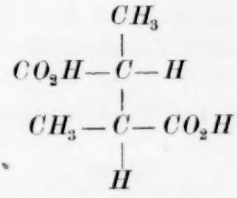


Fig. 6.



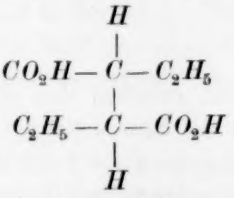
$k = 0{\cdot}0204.$

die schwächere:

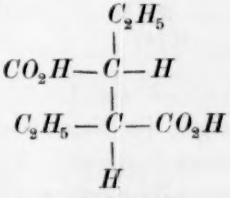


$k = 0{\cdot}0122.$

Symmetrische Diäthylbernsteinsäuren: Aus obigen Gründen sind dieselben wie folgt zusammengesetzt:

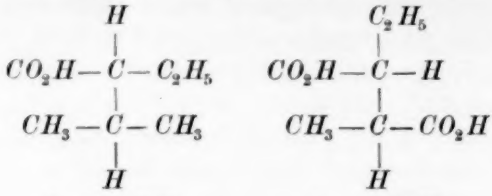


$k = 0{\cdot}0343.$



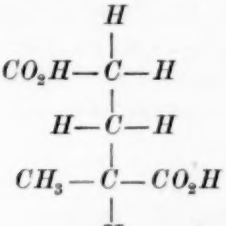
$k = 0{\cdot}0245.$

Symmetrische Äthylmethylbernsteinsäuren:



$k = 0{\cdot}0210.$ $k = 0{\cdot}0198.$

α-Methylglutarsäure: $k = 0{\cdot}0054.$



etc.

Die Tetramethylbernsteinsäure und symmetrische Dimethyladipinsäure wurden anfangs in ganz anderer Absicht auf ihre Leitfähigkeit geprüft.

Es galt festzustellen, wie weit ihre Leitfähigkeit mit der von den Herren Prof. V. Meyer-Heidelberg und K. Auwers gehegten Vermutung, dass die zweite eine isomere Tetramethylbernsteinsäure sei, im Einklange stehe.

Eine Bestimmung der Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze ergab folgendes:

Tab. 38.

v	μ (Säure I)	μ (Säure II)
32	77·22	76·60
64	81·92	81·26
128	84·14	85·44
256	90·30	88·94
512	94·42	92·94
1024	98·08	97·46

Der Unterschied der Leitfähigkeit zwischen den $\frac{1}{32}$- und $\frac{1}{1024}$-normalen Lösungen der Natriumsalze der Säuren beträgt bei

Säure I: $98{\cdot}08 - 77{\cdot}22 = 20{\cdot}86 = 2 . 10{\cdot}43,$

Säure II: $97{\cdot}46 - 76{\cdot}60 = 20{\cdot}86 = 2 . 10{\cdot}43.$

Beide Säuren sind demnach zweibasisch.

Ich beantwortete daher die Frage dahin, dass wohl die erste Tetramethylbernsteinsäure sei, die zweite jedoch bei ihrer ausserordentlichen Abweichung von der für Bernsteinsäure geltenden Regel, besser als ihre Muttersubstanz zu leiten, eine andere Struktur haben dürfte; die Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze erwiese sie beide als echte Dicarbonsäuren.[1]) Aus rein chemischen Gründen gelangten dann die beiden genannten Herren zu dem Resultate, dass Säure II symmetrische Dimethyladipinsäure sei.[2])

3. Pyridin- und Thiazolabkömmlinge.

Die ersteren sind Originalpräparate von Prof. G. Goldschmiedt-Wien, die Carbonsäuren des Thiazols von dessen Erforscher Professor Hantzsch-Zürich.

Tab. 39. Cinchomeronäthylestersäure $C_5H_3.N.CO_2C_2H_5.CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
150·1	84·1	23·69	0·049
300·2	112·1	31·58	0·049
600·4	144·7	40·76	0·047
1200·8	180·9	50·96	0·044

$\mu_\infty = 355.$
$k = 0·049.$

Tab. 40. Cinchomeronmethylestersäure $C_5H_3.N.CO_2CH_3.CO_2H$.

282·5	93·6	26·36	0·033
565	107·9	30·39	0·029
1130	143·5	40·70	0·024

$\mu_\infty = 355.$
$k = 0·033.$

Die Konstanten beider Säuren nehmen infolge beigemengter Verunreinigung mit steigender Verdünnung ab, am stärksten die der Methylestersäure; die ersten Werte wurden als die wahrscheinlichsten angenommen.

Cinchomeronsäure hat die Konstante $k = 0·21$, ihr saurer Äthylester leitet mithin 4·29-, der Methylester 6·36mal schlechter, was in der Inanspruchnahme des einen Carboxyls zur Esterbildung begründet ist. Beide leiten bedeutend besser als sowohl β- wie γ-Pyridinmono-

[1]) Ber. **22**, 2015.

[2]) Ber. **22**, 3005. Die an diesem Orte angegebene Ansicht des Herrn Prof. Meyer betreffs der Konstitution der fraglichen Säure hat eine Änderung erfahren; nach einer Mitteilung in dem soeben erschienenen Hefte der Ber. d. deutsch. chem. Gesell. ist die Säure Trimethylglutarsäure (Ber. **23**, 101).

carbonsäure ($k = 0{\cdot}00137$ und $k = 0{\cdot}00109$). Welches der beiden Carboxyle, das in β- oder γ-Stellung befindliche, noch intakt ist, lässt sich bei der annähernd gleichen Leitfähigkeit der beiden citierten Pyridinmonocarbonsäuren nicht entscheiden.

Tab. 41. Phenylhydrazid der Papaverinsäure $C_{22}H_{19}N_3O_6$.

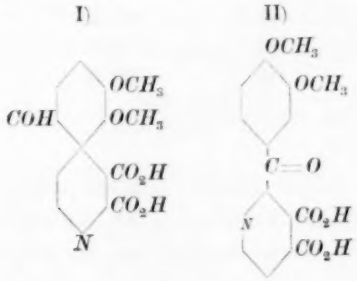
v	μ	$100m$	$100k$
2124	319·6	91·31	0·473

$\mu_\infty = 350.$
$k = 0{\cdot}473.$

Tab. 42. Ketoxim der Papaverinsäure $C_{16}H_{14}.N_2.O_7$.

v	μ
463·5	380·5
927	392·3
1854	402·4

Die Untersuchung der beiden obigen Präparate interessierte besonders aus dem Grunde, dass die Anschauungen des Erforschers dieser Körpergruppe, Goldschmiedt, über die Konstitution der Papaverinsäure neuerdings eine Änderung erfahren haben. Die folgenden beiden Schemata versinnbildlichen unter I) die frühere Annahme, während unter II) die der Säure nach der heutigen Anschauung zukommende Struktur aufgezeichnet ist:



Die Konstante der Papaverinsäure liegt bei 0·9; ihr Phenylhydrazid ist demnach* etwa halb so stark, während ihr Ketoxim die Oxalsäure an Stärke übertrifft; das Leitvermögen steht daher im besten Einklange mit der Formel II), denn eine so bedeutende Beeinflussung liesse sich nach Formel I), wo der betreffende Phenylhydrazid- resp. Hydroxylaminrest durch das Aldehydkohlenstoffatom des die Carboxyle nicht führenden Ringes gebunden wäre, bei der dann ziemlich bedeutenden Entfernung von den Carboxylen nicht erklären, während nach Formel II) wegen der grossen Nähe der an das die beiden Ringe verbindende

Kohlenstoffatom angelagerten Gruppen zu den Carboxylen eine bedeutende Beeinflussung zu erwarten ist.

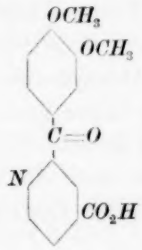
Tab. 43. Pyropapaverinsäure $C_{15}H_{13}NO_5$.

v	μ	$100m$	$100k$
753	94·7	27·06	0·0133
1506	106·1	30·31	0·0088
3012	112·9	32·26	0·0051

$\mu_\infty = 350.$

Die starke Abnahme der Werte der letzten Spalte erweist das untersuchte Präparat als ein Gemisch, jedoch lässt sich die Konstante derselben auf indirekte Weise annähernd, wie folgt, bestimmen.

Die Pyropapaverinsäure



ist eine Isonicotinsäure, die in α-Stellung einen mp-Dimethoxybenzaldehydrest gebunden enthält. Die analog konstruierte Papaverinsäure bindet denselben Rest in α-Stellung an Cinchomeronsäure, deren Konstante $k = 0{\cdot}21$ beträgt, während diejenige der Isonicotinsäure $k = 0{\cdot}00109$, also etwa 200mal kleiner ist. Könnte man annehmen, dass der stärkende Einfluss des eingetretenen Aldehydrestes sich in gleicher Weise auf beide Carboxyle verteile, so müsste die Konstante der Pyropapaverinsäure dann ebenfalls etwa 200mal kleiner als die der Papaverinsäure, d. h. etwa $= 0{\cdot}0045$ sein. Da dies jedoch nicht zu erwarten ist, muss bei Abwesenheit der näher stehenden Carboxylgruppe, die auf jeden Fall den grösseren Teil des Einflusses empfangen würde, eine weitere Reduktion der Konstanten vorgenommen werden; einen weiteren Fingerzeig hierfür gewährt das Ketoxim der fraglichen Säure:

Tab. 44. Ketoxim der Pyropapaverinsäure $C_{14}H_{12}NO_2.NOH.CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
883	58·0	16·57	0·0037
1766	67·1	19·17	0·0026

$\mu_\infty = 350.$

Obgleich auch nicht völlig rein, lässt es doch wenigstens annähernd die Lage seiner Konstanten schätzen. Das Ketoxim der Papaverinsäure

ist bedeutend stärker als die Muttersubstanz; dasselbe wird, wenn auch in geringerem Masse, von demjenigen der Pyropapaverinsäure gelten.

Tab. 45. Phenylhydrazid der Pyropapaverinsäure $C_{14}H_{12}NO_2.N_2C_6H_6.CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
1130	22·20	6·34	0·00038
2260	29·50	8·44	0·00035

$\mu_\infty = 350.$
$k = 0·00038.$

Das Phenylhydrazid der Papaverinsäure hatte eine ungefähr halb so grosse Konstante, wie die Papaverinsäure. Vergegenwärtigt man sich also die drei Thatsachen, dass die Konstante der Pyropapaverinsäure bei obiger Konstitution eine kleinere Konstante als ihr Ketoxim, eine grössere als die Isonicotinsäure ($k = 0·00109$) wegen des stärkenden Einflusses des eingetretenen Aldehydrestes, und eine ebenfalls grössere als die ihres Phenylhydrazids haben muss, so dürfte die Annahme der Konstanten derselben zu etwa $k = 0·0015$ ziemlich das Richtige treffen. Auffallend bleibt dann immer noch die ausserordentlich starke Beeinflussung des entfernter stehenden Carboxyls durch den Phenylhydrazidrest.

Thiazolcarbonsäuren: Ein Beitrag zur Kenntnis der an einem Fünfringe, dem durch seinen gleichzeitigen Gehalt von Stickstoff und Schwefel interessanten Thiazolringe, herrschenden Verhältnisse konnte durch Untersuchung einiger Carbonsäuren dieses Gebietes geliefert werden:

Tab. 46. Thiazol-α-Methyl-β-Carbonsäure $C_4H_4.N.S.CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
131·05	65·75	18·42	0·0320
262·1	93·35	26·15	0·0353
524·2	124·80	34·96	0·0358
1048·4	163·80	45·88	0·0371
2096·8	208·20	58·32	0·0389

$\mu_\infty = 357.$
$k = 0·039.$[1])

Tab. 47. Mesomethylthiazol-α-Methyl-β-Carbonsäure $C_5H_6.N.S.CO_2H$.

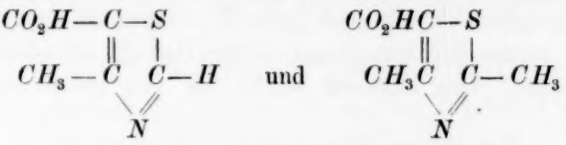
263·2	55·66	15·59	0·0109
526·4	77·80	21·79	0·0115

[1]) Das Anwachsen der Konstanten wird jedenfalls wieder auf der durch die basische Natur des Stickstoffs verliehenen Fähigkeit, salzartige Komplexe zu bilden, beruhen, die, mit steigender Verdünnung zerfallend, hierdurch stärkere Jonenabspaltung veranlassen. Die letzten Werte wurden daher als der Wahrheit am nächsten kommend für die Konstanten gewählt.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
1052·8	106·4	29·80	0·0120
2105·6	142·0	39·78	0·0125

$\mu_\infty = 357.$
$k = 0{\cdot}0125.$

Den beiden Säuren kommt nach Hantzsch folgende Konstitution zu:



Wie das Beispiel der zweifach methylierten Säure gegenüber dem Monomethylderivate lehrt, bewirkt Methyl auch am Thiazolringe Verkleinerung der Konstanten. Die Konstante der leider nicht vorliegenden β-Carbonsäure wird daher höher als die der zuerst angeführten Säure, $k = 0{\cdot}039$, sein.

Beim Vergleiche mit der α-Thiophensäure ($k = 0{\cdot}0302$), von welcher man sich die β-Thiazolcarbonsäure durch Ersatz einer dem Schwefel nicht benachbarten Methingruppe durch Stickstoff abgeleitet denken kann, zeigt die letztere demnach eine höhere Konstante, während bei Einführung von Stickstoff in den Benzolring dieser Sinken der Werte der Konstanten bewirkt (Benzoësäure $k = 0{\cdot}0060$, Picolinsäure $k = 0{\cdot}0003$, Nicotinsäure $k = 0{\cdot}00137$, Isonicotinsäure $k = 0{\cdot}00109$).

Tab. 48. Mesomethylthiazoldicarbonsäure $C_4H_3.N.S.(CO_2H)_2$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
98·85	317·5	88·93	7·4
197·7	332·9	93·25	6·5
395·4	343·2	96·13	6·1
790·8	351·3	98·40	—
1581·6	355	99·44	—
3163·2	352·5	98·71	—

$\mu_\infty = 357.$
$k = 7.$

Das Verhalten dieser Dicarbonsäure ist äusserst auffallend, denn es ist vollkommen gleich dem einer äusserst starken einbasischen Säure, von einer Teilnahme des zweiten Wasserstoffatoms an der Dissociation ist nicht das Geringste zu spüren.

Eine genügende Erklärung kann nach Untersuchung so weniger Abkömmlinge dieser noch wenig erforschten Körperklasse für diese Thatsache noch nicht gegeben werden; wahrscheinlich wird das direkt

neben dem Stickstoff sitzende Carboxyl bei den basischen Eigenschaften des letzteren zur Bildung einer Art inneren Salzes mit dem Stickstoff verwendet und so an der Teilnahme der Dissociation verhindert; seine negativen Eigenschaften, vereint mit denen des dem β-Carboxyl auf der anderen Seite benachbarten stark negativen Schwefels, veranlassen jedoch das β-Carboxyl zu der äusserst starken Wasserstoffabspaltung.

Anhangsweise teile ich noch meine Messungen an einer Säure mit, die sich in keines der bisher angeführten Gebiete einreihen lässt, an der Benzilsäure. Das Präparat wurde mir von Herrn Lauenstein mitgeteilt.

Tab. 49. Benzilsäure $(C_6H_5)_2 = C(OH)CO_2H$.

v	μ	$100m$	$100k$
53·26	69·01	19·72	0·091
106·52	93·63	26·75	0·092
213·04	124·0	35·43	0·091
426·08	161·1	46·03	0·092
852·16	203·4	58·11	0·094

$\mu_\infty = 350.$
$k = 0·092.$

Die Benzilsäure, eine Diphenylglycolsäure, zeigt entsprechend der stark negativen Natur der beiden eingetretenen Phenylgruppen der Glycolsäure ($k = 0·0152$) gegenüber eine höhere Konstante.

Herr Prof. Ostwald untersuchte eine Monophenylglycolsäure, deren Phenyl jedoch nicht direkt, sondern durch Vermittlung des Sauerstoffs der Hydroxylgruppe an Kohlenstoff gebunden war. Ihre Konstante wurde zu $k = 0·0756$, also etwa fünfmal so gross als die der Glycolsäure gefunden, während Benzilsäure sechsmal besser leitet als letztere. Zwei, wenn auch an anderer Stelle eingetretene Phenyle veranlassen, wie zu erwarten, eine beträchtlichere Steigerung der Konstanten.

Leipzig, II. chemisches Laboratorium.

Über die Dampfspannung essigsaurer Lösungen.

Von

F. M. Raoult und **A. Recoura.**

(Mit Zustimmung der Verfasser übersetzt von J. H. van't Hoff.)

Bei dieser Untersuchung wurde von uns die „dynamische Methode" bevorzugt, welche sich auf Siedepunktsbeobachtung bei bestimmtem Druck gründet. Die angewandte essigsaure Lösung befindet sich in einem gläsernen Siedegefäss, welches die Form eines Rundkolbens hat und durch ein oben seitlich angebrachtes Rohr mit einem Rückflusskühler verbunden ist. Der Thermometerkörper, zur Regulierung des Siedens von wasserstoffhaltigem Palladium umgeben,[1]) ist in die Flüssigkeit untergetaucht. Das Thermometerrohr ist im Kolbenhals vermittelst eines central durchbohrten Korkes festgehalten. Bei dieser Versuchsanordnung wird bei atmosphärischem Druck zum Sieden erhitzt und die Temperatur der siedenden Flüssigkeit beobachtet. Unter diesen Bedingungen wird die Dampfspannung der Lösung (f') durch das Barometer und die der reinen Essigsäure (f) durch eine im voraus hergestellte Tabelle angegeben. Diese Tabelle sei hier vorgeführt:

Dampfspannungen der Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	Spannung	Temperatur	Spannung	Temperatur	Spannung
115°	700·6	119°	792·8	122°	871·0
116°	722·5	120°	818·5	123°	898·2
117°	745·2	121°	844·2	124°	925·6
118°	768·4				

Besondere Sorgfalt wurde der Vermeidung der Nullpunktsverschiebung beim Thermometer während der Versuche gewidmet, und der nicht untergetauchte Teil des Thermometerrohres genau in Rechnung gezogen.

Zur Prüfung dieser Methode haben wir dieselbe gleichzeitig mit der „statischen" zur Bestimmung der Spannungsabnahme an zwei Lösungen, von resp. Benzoë- und Salicylsäure in Eisessig, in der Nähe von 100° benutzt. Die durch beide Methoden erhaltenen Resultate stimmen bis auf $^1/_{30}$ überein.

---

[1]) Journal de Physique, 2. série, **8.** Janvier 1889.

Die dynamische Methode, so ausgeführt, giebt nur mit ziemlich konzentrierten Lösungen befriedigende Resultate. Jedoch ist es unter Zuhilfenahme einiger mit gleichartigen Lösungen angestellten Beobachtungen möglich, wie der eine von uns anderweitig angegeben, die Spannungsverminderung für sehr verdünnte Lösungen zu berechnen.

Der eine von uns hat gezeigt,[1]) dass bei folgender Bezeichnungsweise:

f Dampfspannung des reinen Lösungsmittels bei t,
f' „ der Lösung bei derselben Temperatur,
P Gewicht der in 100 g Lösungsmittel gelösten Substanz,
M Molekulargewicht des gelösten Körpers,
M' „ „ Lösungsmittels,

annähernd folgende Beziehung für sehr verdünnte Lösungen zutrifft:

(a) $$\frac{100\,(f-f')}{f'P}\,\frac{M}{M'}=k$$

k ist eine für jedes Lösungsmittel bestimmte Konstante, im allgemeinen unweit 1, welche bei den zwölf bis jetzt untersuchten Lösungsmitteln sich zwischen 0·96 und 1·09 ergab; im Mittel 1·05. Allein bei Anwendung der Essigsäure als flüchtiges Lösungsmittel haben wir neulich gefunden, dass der Wert von k ausnahmsweise sehr weit von diesem Mittel, wenigstens scheinbar, abliegt.

Thatsächlich zeigen dies die unten angeführten k-Werte, welche wir in der beschriebenen Weise mit Lösungen verschiedener relativ nichtflüchtiger Körper in Essigsäure beim Sieden erhielten. Diese Werte beziehen sich auf sehr verdünnt gedachte Lösungen. Sie wurden berechnet, indem in die Formel (a) $M'=60$ eingeführt wurde; was darauf hinauskommt, dass man das physikalische Molekül der flüssigen und dampfförmigen Essigsäure als aus einem einzigen chemischen Molekül, $C_2H_4O_2$, bestehend annimmt.

Körper, welche in Essigsäure gelöst wurden:		k
Nitronaphtalin	$C_{10}H_7NO_2=173$	1·63
Monobromkampfer	$C_{10}H_{15}BrO=231$	1·63
Benzophenon	$C_{13}H_{10}O=182$	1·68
Pikrinsäure	$C_6H_3N_3O_7=229$	1·60
Salicylsäure	$C_7H_6O_3=138$	1·60
Benzoësäure	$C_7H_6O_2=122$	1·59
Diphenylaminacetat	$C_{14}H_{15}NO_2=229$	1·57
Kaliumacetat	$KC_2H_3O=98$	1·57
		k im Mittel 1·61

[1]) Comptes rendus, 23. mai 1887; Ann. de Chimie et de Phys. (6) **15**, 1888.

Die so erhaltenen k-Werte sind also bei Lösungen in Essigsäure immer unweit 1·6, und entfernen sich von der Einheit bedeutend mehr als sämtliche andere. Diese ausnahmsweis grosse Abweichung ist durch den bedeutsamen Fehler veranlasst, welchen wir ohne Zweifel bei der Annahme machen, dass die Essigsäure als Flüssigkeit ein physikalisches Molekül besitzt, dessen Gewicht (M') mit demjenigen des chemischen Moleküls (60) zusammenfällt. Allem Anschein nach ist bei bestimmter Temperatur das physikalische Molekül eines Körpers als Flüssigkeit und als gesättigter Dampf dasselbe. Ist solches thatsächlich der Fall, dann ist das Gewicht M' des physikalischen Moleküls bei flüssiger Essigsäure gleich $60 \times \frac{3{\cdot}35}{2{\cdot}07}$, also $= 97$ zu nehmen, als dasselbe wie beim gesättigten Dampf. (Die Zahl 3·35 ist die Dichte des gesättigten Dampfes bei 118°, und 2·08 die normale, nach den bekannten Versuchen von Cahours.) Wird dann auch in die Formel (a) statt $M' = 60$ $M' = 97$ eingeführt, so verschwindet die Abweichung und man erhält auch für die Essigsäure annähernd $k = 1$, wie für die Mehrzahl der anderen flüchtigen Lösungsmittel. Die Ausnahme ist also durchaus scheinbar und steht mit der anormalen Dichte des Essigsäuredampfes in Zusammenhang.

Ich habe die Herren Raoult und Recoura gebeten, mir die Mitteilung ihrer Resultate zu gestatten, um damit eine Berechnung zu verbinden, die vielleicht für die Theorie der Lösungen einiges Interesse hat.

Früher[1]) wurde zur Verbindung von Molekulargewicht (M') des Lösungsmittels und Spannungsabnahme durch gelöste Körper folgende Formel entwickelt:

$$k = \frac{100\,K}{M'} = 1,$$

worin K die sog. molekulare Dampfdruckverminderung für verdünnte Lösungen vorstellt, also:

$$K = \frac{f - f'}{f'\,P}\,M$$

(in obigen von Raoult gewählten Bezeichnungsweisen). Der Wert von k, welchen Raoult zwischen 0·96 und 1·09 findet, würde also nach dieser Formel gleich 1 sein, zeigt sich aber für obige essigsaure Lösung gleich 1·61.

---

[1]) Diese Zeitschrift **1**, 495.

Zur Beurteilung dieser Abweichung vom Standpunkt der Theorie über verdünnte Lösungen sei die Ableitung der obigen Formel in vereinfachter Weise hier wiederholt.

Als Grundsatz sei dabei benutzt, dass die freie Energie eines Körpers dieselbe ist, ob er als Flüssigkeit (resp. Lösung) oder als damit in Gleichgewicht befindlicher, also gesättigter Dampf vorhanden ist. Daraus folgt unmittelbar, dass die Änderung der freien Energie dieselbe sein muss, falls man von Essigsäure als Lösungsmittel zur Essigsäure als solcher übergeht, oder vom genannten Körper als Dampf von der Tension f' zu f.

Bei der erstbezeichneten Änderung, wo also die flüssige Säure der Lösung in reversibler Weise zu entnehmen ist, findet eine Zunahme der freien Energie $2\,T$ statt,[1]) falls es sich um die Menge handelt, worin ein Kilogrammmolekül des gelösten Körpers vorhanden ist, also für eine Menge $M\frac{100}{P}$; für das Molekulargewicht in $K^0 = M'$ stellt sich dies also auf $M_1 2\,T\frac{P}{100\,M'}$.

Bei der Tensionsänderung im Dampf von f zu f' kommt auf die molekulare Menge, falls normale Dichte besteht, eine Energiezunahme von $2\,T l\frac{f}{f'}$, was für verdünnte Lösungen, also bei Werten von f', die wenig von f verschieden sind, auf $2\,T\frac{f-f'}{f'}$ hinauskommt. Ist jedoch die Dichte die 1·61 fache, so wird dieser Wert auf $\frac{2\,T\,(f-f')}{1{\cdot}61\,f'}$ herabgesetzt.

Die notwendige Gleichheit beider Energiezunahmen führt also zu:

$$\frac{2\,T\,M_1\,P}{100\,M} = \frac{2\,T(f-f')}{1{\cdot}61\,f'},$$

woraus $$k = \frac{100\,K}{M'} = 1{\cdot}61 \quad \text{falls} \quad K = \frac{f-f'}{f'}\frac{P}{M}.$$

Das ist also ganz die von Raoult und Recoura gefundene Abweichung. Nur folgt aus dieser Übereinstimmung nicht, dass auch der flüssigen Essigsäure das anormale Molekulargewicht zukommt.

[1]) Diese Zeitschrift **1**, 492.

Die Struktur krystallinischer Flüssigkeiten.

Von

O. Lehmann.

(Mit 15 Figuren im Text.)

In einem unlängst erschienenen Aufsatze[1]) habe ich Beobachtungen mitgeteilt, welche zu der Annahme führten, dass Krystalle existieren, deren Aggregatzustand nahezu oder ganz flüssig ist. Veranlasst durch diesen Aufsatz hatte Herr Professor Dr. Gattermann in Heidelberg die Freundlichkeit mir mitzuteilen, dass von ihm bei Azoxyphenetol, Azoxyanisol und einem dritten von letzterem durch Ersatz einer CH_3- durch eine C_2H_5-Gruppe unterschiedenen Körper ganz analoge Beobachtungen gemacht worden seien und somit vermutlich wohl auch die Ursache dieselbe sei. Er ermöglichte mir zugleich durch Übersendung von Proben der drei Körper seine Wahrnehmungen zu bestätigen und über die Struktur der sonderbaren Krystalle eingehendere Studien zu machen. So gelang es, manche Punkte, die bei der früheren Untersuchung dunkel geblieben waren, aufzuklären und eine der Wirklichkeit wohl ziemlich nahekommende Vorstellung über die Struktur der krystallinisch-flüssigen Gebilde zu erhalten.

Zur Untersuchung der Struktur eines Krystalls dient bekanntlich in erster Linie das Verhalten im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nicols. Ein doppeltbrechender Krystall erscheint hierbei bei Drehung um 360° viermal hell und dunkel und die Diagonalen der Nicols bei der Dunkelstellung geben die Axen der betreffenden Schnittellipse der Ebene der Krystalltafel mit dem Elastizitätsellipsoid. Man kann so leicht feststellen, ob diese sogenannten Auslöschungsrichtungen an jedem Punkte dieselben sind oder nicht, ob also der Krystall ein einziges Individuum ist oder ein Aggregat von mehreren, und in besonders einfachen Fällen gelingt es ohne weiteres, hiernach auch die Richtung der Krystallaxen zu bestimmen.

Um nun jene krystallinisch-flüssigen Gebilde in ähnlicher Weise untersuchen zu können, war es nötig, sie in Form isolierter Tropfen zu

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 462 u. ff. 1889.

erhalten. Dies gelang leicht durch Zusatz eines Lösungsmittels,[1]) in welchem sie sich in der Wärme auflösten und beim Abkühlen in Form vereinzelter Tröpfchen ausschieden. Wurde dann die Temperatur konstant gehalten, so dass die Tröpfchen nicht zur gewöhnlichen festkrystallinischen Modifikation erstarrten, sondern ungeändert blieben, so konnte man leicht in den verschiedensten Stellungen ihr Verhalten im polarisierten Licht beobachten und die Lage der Auslöschungsrichtungen für jeden Punkt ermitteln, sowohl im Normalzustande wie auch nach beliebiger Deformation, Zerteilung oder Verschmelzung.

Es ergab sich, dass ringsum freie Tröpfchen vollkommene Kugelgestalt haben und nach beliebiger Formänderung sich selbst überlassen dieselbe wieder annehmen, ganz wie Plateau's bekannte Öltropfen in einem spezifisch gleichschweren Gemisch von Alkohol und Wasser.

Von gewöhnlichen Flüssigkeitstropfen unterscheiden sich die Krystalltropfen aber dadurch, dass sie, ähnlich wie Krystalle, zwischen gekreuzten Nicols hell und dunkel werden, doch nicht an allen Stellen gleichmässig, sondern beispielsweise so, dass sie ein schwarzes Kreuz auf hellem Grunde erkennen lassen, wie centralfaserige Krystallaggregate u. s. w.

Hieraus folgt, dass sie die in den Figuren 1 und 2 angedeutete Struktur haben müssen, d. h. dass, wenn man sich in jedem Punkt das optische Elastizitätsellipsoid konstruierte, die einen Axen dieser Ellipsoide sich zu den gezeichneten Kurven zusammensetzen würden, oder wenn man sich die Tropfen aus kleinen einaxigen Krystallnädelchen zusammengesetzt dächte, diese in Reihen angeordnet sein müssten, welche die Verbindungslinien zwischen zwei diametral gegenüberliegenden Punkten auf der Kugel bilden, die kurz die Pole des Krystalltropfens heissen mögen. Vom Standpunkte der Molekulartheorie müssen also die Tropfen so zusammengesetzt gedacht werden, dass die Molekularaxen sich in die in Fig. 1 und 2 dargestellten Kurven anordnen, die ganz den Kurven entsprechen, welche sie einnehmen würden, wenn die Kugel aus Stahl bestände und an den beiden Polen nord- bezw. südmagnetisch wäre, oder wenn die Kugel ein pyroelektrischer Krystall mit

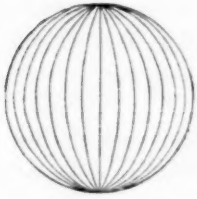


Fig. 1.

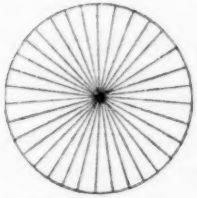


Fig. 2.

[1]) Gewöhnlich wurde Colophonium oder Canadabalsam benutzt.

nur zwei punktförmigen Polen wäre. Die gleichen Kurven deuten auch an, wie die elektrischen Ströme verlaufen würden, wenn die Kugel ganz aus Kupfer bestände und durch den einen Pol der Strom hinein-, zum andern hinausgeleitet würde, oder wie sich das Wasser bezw. die Wärme bewegen würden, wenn die Kugel poröses Erdreich bezw. ein Leiter der Wärme wäre, mit einem Worte es sind die Kurven, welche der Differentialgleichung $\Delta^2 u = 0$ entsprechen.

Welche Kraft nötigt nun aber die Moleküle, diese Lagen einzunehmen? Eine Art elastischer Kraft kann es nicht sein, denn bestände eine solche, so könnten die Tropfen unter dem Einfluss der jedenfalls sehr schwachen Oberflächenspannung an der Grenze gegen das fast gleichartige flüssige Lösungsmittel nicht vollkommene Kugelgestalt annehmen. Auch andere Gründe sprechen dagegen. Alle Körper, welche die Fähigkeit haben, kontinuierlich aus dem festen in den flüssigen Zustand überzugehen, d. h. in den Zustand, für welchen die Elastizitätsgrenze (die grösste auf die Dauer zulässige Schubkraft pro Flächeneinheit) $= 0$ ist, zeigen weit über diesen kritischen Punkt hinaus noch so starke innere Reibung (z. B. Pech), dass man sie im gewöhnlichen Leben geradezu für fest hält und ungemein lange Zeit dazu nötig wäre, wenn man abwarten wollte, bis sie allein durch Wirkung der Oberflächenspannung aus irgend einer anderen Form zur Kugel umgestaltet würden. Bei den fraglichen Präparaten geschieht diese Umformung so rasch, dass man schon ohne weitere Messung behaupten kann, die innere Reibung sei nicht viel grösser, als die von gewöhnlichem Olivenöl, und dass einer solch leichtflüssigen Flüssigkeit noch vollkommene Verschiebungselastizität zukommen soll, erscheint höchst unwahrscheinlich.

Ausser der Elastizität kann aber nur noch die Oberflächenspannung in Betracht kommen. Kann nun aber durch diese allein erklärt werden, dass die Moleküle die gedachte Stellung nicht nur im Momente ihrer Ausscheidung aus dem Lösungsmittel annehmen, sondern auch beibehalten bezw. wieder annehmen nach jeder beliebigen noch so weit gehenden Deformation? In der folgenden Weise dürfte es möglich sein.

Man denke sich zunächst die Moleküle wie bei Bildung eines festen Krystalls parallel nebeneinander gelagert, etwa zu einem würfelförmigen Körper $abcd$. Die Oberflächenspannung an den verschiedenen Seitenflächen dieses Würfels ist dann offenbar nicht gleich, sondern auf ab, da dort die Moleküle näher bei einander sind, grösser als auf ac. Diese Anordnung kann also nicht stabil sein, es müssen sich die Flächen ab und cd zusammenziehen, dagegen ac und bd ausdehnen, bis die Ober-

flächenspannung allenthalben auf der Oberfläche den gleichen Wert besitzt, und zwar den kleinsten möglichen, d. h. bis die Moleküle daselbst alle so gelagert sind, wie an den Flächen *ac* und *bd*. Dies ist erreicht, wenn die Struktur die in den Figuren 1 und 2 dargestellte geworden ist.

Hiergegen lässt sich zweierlei einwenden: 1) Wesshalb nehmen die Moleküle anfänglich die regelmässige Stellung Fig. 3 an, da doch keine elastische Kraft sie in diese Anordnung hineinzwängt? 2) Wesshalb folgen die Moleküle im Innern der Drehung, welche die Oberflächenspannung den Molekülen der äussersten Schicht mitteilt?

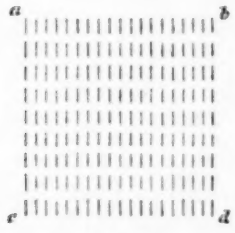


Fig. 3.

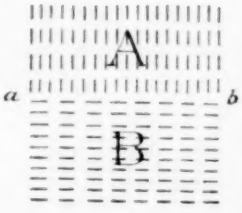


Fig. 4.

Zur Beseitigung dieser Einwände, sowie zur Erklärung der Erscheinungen, die sich beim Zusammenfliessen zweier Krystalltropfen zeigen, ist es nötig, noch eine ganz neue Art Oberflächenspannung anzunehmen, die nicht an der äusseren Oberfläche auftritt, sondern im Innern, da wo zwei Teile der Flüssigkeit mit verschiedener Struktur (Orientierung der sie zusammensetzenden Moleküle) aneinander grenzen.

Sei *ab* Fig. 4 eine derartige Fläche, oberhalb deren die Axen der Moleküle zu ihr senkrecht stehen, während sie unter ihr parallel laufen, so ist schon aus dem vorhergehenden ersichtlich, dass, wenn der obere Teil *A* der Flüssigkeit nicht vorhanden, somit *ab* äussere Oberfläche wäre, die Spannung längs derselben einen kleineren Wert hätte, als wenn umgekehrt *B* fehlte und *ab* äussere Oberfläche von *A* wäre. Sind nun *A* und *B* gleichzeitig vorhanden, so heben sich die beiden Wirkungen nicht, sondern es entsteht eine innere Oberflächenspannung, wie sie kurz bezeichnet werden mag, ganz ähnlich wie z. B. an der Grenze von Öl und Wasser eine Oberflächenspannung entsteht, die kleiner ist als diejenige an der äusseren Oberfläche von Öl sowohl, wie auch die an der äusseren Oberfläche von Wasser.

Es möge nun *B* irgend eine kleine Menge Flüssigkeit sein, welche nicht normal orientiert in eine grössere Menge krystallinischer Flüssigkeit eingeschlossen ist, dann wird offenbar ganz wie bei einem Tropfen Öl in Wasser die innere Oberflächenspannung an der Oberfläche von *B* zur Wirkung kommen und solange Strömung in *B* verursachen, bis sie ein Minimum geworden ist, da bekanntlich Gleichgewicht immer dann

eintritt, wenn die potentielle (Oberflächen-) Energie so klein wie möglich geworden ist. Der kleinste mögliche Wert der inneren Oberflächenspannung wird aber dann erreicht, wenn die Moleküle parallel orientiert sind, denn dann heben sich die Wirkungen von A und B vollständig auf, die innere Oberflächenspannung ist $= 0$.

Wenn also bei der Bildung eines Krystalltropfens sich neue Moleküle nicht in paralleler Stellung angelagert haben, so kann kein Gleichgewicht bestehen, sondern es wird solange Bewegung eintreten, bis die Parallelstellung vollkommen erreicht ist.

Auf gleiche Weise lässt sich der zweite obige Einwand beseitigen; denn sind die Moleküle der äusseren Oberfläche durch die äussere Oberflächenspannung in der gedachten Weise dem Minimum derselben entsprechend eingestellt, so sind die inneren Moleküle durch die nunmehr auftretende innere Oberflächenspannung genötigt, den äusseren zu folgen und sich in die beschriebenen Kraftlinien zwischen den beiden Polen einzustellen. Die Form dieser Kraftlinien ergiebt sich in den erwähnten analogen Fällen aus dem sogenannten Kontinuitätsprinzip, dass von der einen Seite in irgend ein Volumelement ebensoviel Flüssigkeit, Wärme, Elektrizität, elektrische oder magnetische Kraft eintreten muss, als auf der anderen Seite austritt. Die nähere Betrachtung dürfte ergeben, dass hier dasselbe Prinzip auf die innere Oberflächenspannung zur Anwendung kommt, die in der Äquatorialebene $= 0$ ist, gegen die Pole hin aber immer mehr anwächst, indess in gesetzmässiger Weise, so dass der „Kraftfluss“ der inneren Oberflächenspannung (analog dem Kraftfluss der elektrischen und magnetischen Kräfte) für je zwei entgegengesetzte Seiten eines Volumelements derselbe ist. Im folgenden nenne ich desshalb die die Pole verbindenden Kurven, welche die innere Struktur, die Anordnung der Moleküle bestimmen, ganz der in der Lehre von der Elektrizität und dem Magnetismus üblichen Terminologie entsprechend die „Kraftlinien“.

Die angestellten Betrachtungen setzten stillschweigend eine von der Kugelform abweichende Form der Moleküle oder ihrer Wirkungssphäre voraus. Besitzt also eine Flüssigkeit solche Krystallkraftlinien nicht, so wird man umgekehrt hiernach schliessen müssen, dass die Wirkungssphäre ihrer Moleküle weit weniger von der Kugelform abweicht, wobei übrigens zu berücksichtigen ist, dass die Wahrnehmung der Krystallkraftlinien nur mittelst der Polarisationserscheinungen möglich ist, also bei schwacher Doppelbrechung oder regulär krystallisierten Flüssigkeiten überhaupt unmöglich wird, so dass aus der Unsichtbarkeit nicht auf das Fehlen der Linien geschlossen werden kann.

Unsere Betrachtungen ermöglichen ferner, bis zu gewissem Masse das Verhalten der Krystalltropfen bei ihrer Deformation, Teilung und Verschmelzung voraus zu bestimmen. Die genaue Berechnung würde in der Weise anzustellen sein, dass man zunächst die durch die äussere Oberflächenspannung bedingte Form der Oberfläche sowie die Lage der Pole feststellt, wodurch dann die nötigen Grenzbedingungen gegeben sind, um durch Integration der Differentialgleichung $\Delta^2 u = 0$ auch die Richtung und Verteilung der Kraftlinien im Innern zu bestimmen. Auch ohne Rechnung durch einfache Überlegung kann ungefähr ermittelt werden, wie sich die innere Struktur in verschiedenen einfachen Fällen gestalten wird.

1) Pressung eines Tropfens.

Wird ein Tropfen in der Stellung Fig. 1 zwischen zwei Glasplatten (Objektträger und Deckglas des Mikroskops) gepresst, so verwandelt er

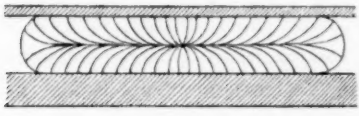


Fig. 5.

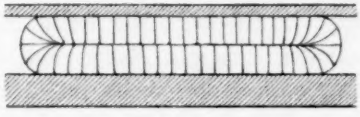


Fig. 6.

sich in eine runde Scheibe, welche von der Seite gesehen in Fig. 5 dargestellt ist, und zwar unter der Annahme, dass die Pole, von denen nur der eine sichtbar ist, ungeändert bleiben. Die Figur lässt erkennen, dass die entsprechende Anordnung der Kraftlinien nicht natürlich ist, es wird sich vielmehr der punktförmige Pol in einen linearen Fig. 6 verwandeln müssen, so dass, von oben gesehen, die Kraftlinien den in Fig. 7 dargestellten Verlauf nehmen, bei welcher die linearen Pole a und b, um sie besser hervortreten zu lassen, stärker gezeichnet sind, als die übrigen Konturen. Je stärker der Druck wird, um so mehr verlängern sich a und b, bis schliesslich die Form Fig. 8 erreicht wird, welche man bei sehr dünnen Schichten des Präparats in der That vorherrschend antrifft.

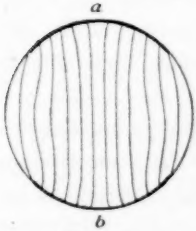


Fig. 7.

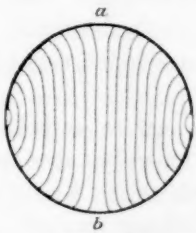


Fig. 8.

Bei Pressung in der Stellung Fig. 2 müsste, wenn die Pole unverändert punktförmig blieben, der Verlauf der Kraftlinien der in Fig. 9 im Durchschnitt gezeichnete sein, der wieder unnatürlich ist, da die

geringe innere Oberflächenspannung nicht imstande ist, so starke Verbiegungen der Molekularlinien zu erzeugen. Es muss sich vielmehr entweder der obere oder untere Pol in eine Linie auflösen, die der Sym-

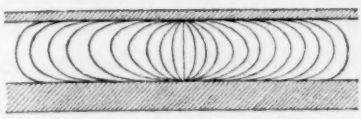


Fig. 9.

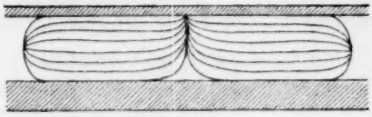


Fig. 10.

metrie entsprechend sich zum Kreise schliessen muss, wie Fig. 10 im Durchschnitt zeigt. Von oben gesehen würde der Verlauf der Kraftlinien wieder radial, wie bei Fig. 2, erscheinen.

2) Teilung eines Tropfens.

Lässt man einen fremden Körper, z. B. eine Luftblase in einen so zwischen zwei Glasplatten gepressten Tropfen eindringen, so kann derselbe unter Umständen, wie die Figuren 11 und 12 andeuten, dadurch nach und nach in zwei getrennte Tropfen zerschnitten werden. Eine ähnliche Teilung kann natürlich noch auf verschiedene andre Weisen, z. B. durch Langstrecken und Auflösen des mittleren Teils durch Erwärmen u. s. w. bewirkt werden.

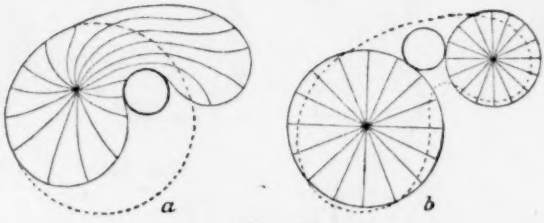


Fig. 11.

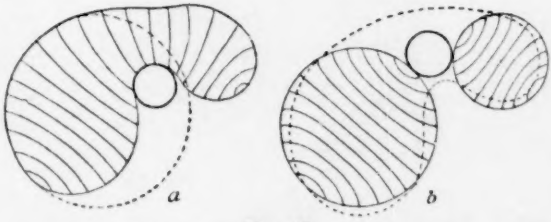


Fig. 12.

3) Vereinigung zweier Tropfen.

Beim Zusammenfliessen zweier Tropfen wird sich zunächst infolge der relativ starken äusseren Oberflächenspannung ein einziger vollständig runder Tropfen bilden, in welchem aber die Kraftlinien noch nicht die definitive Lage haben, die durch die relativ schwache innere Oberflächenspannung erst allmählich hergestellt werden kann. Nach erfolgtem Zusammenfliessen beobachtet man daher langsame Strömungen im Innern, die erst verschwinden, wenn sich aus dem zunächst vierpoligen zusammengesetzten Tropfen ein einheitlicher mit nur zwei Polen ge-

bildet hat. Die Strömungen entsprechen ganz den zu erwartenden Differenzen der inneren Oberflächenspannung. Einige besonders einfache Fälle sind in den Figuren 13, 14 und 15 wiedergegeben und zwar so, dass jeweils die Figur links die Tropfen vor dem Zusammenfliessen andeutet, die Figur in der Mitte die Kraftlinien unmittelbar nach er-

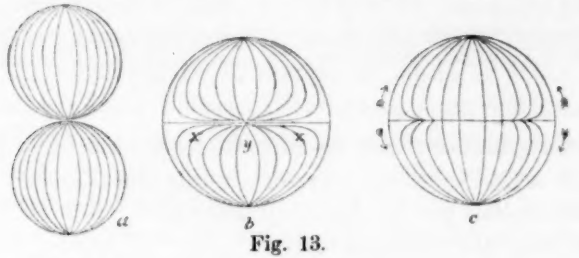


Fig. 13.

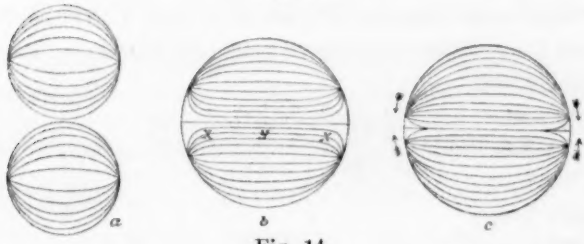


Fig. 14.

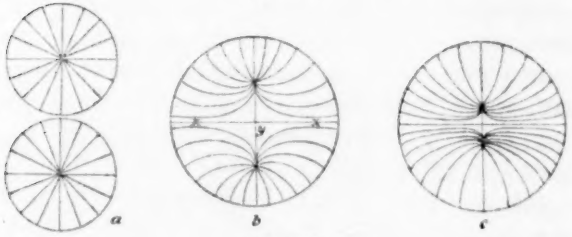


Fig. 15.

folgter Vereinigung, die Figur rechts dieselben kurz vor Herstellung des definitiven, einheitlichen Zustandes. Mit x sind jeweils die Stellen stärkster innerer Oberflächenspannung bezeichnet, mit y diejenigen schwächster und die Pfeile deuten den entsprechenden Verlauf der inneren Strömung an.

Derartige Fälle der Vereinigung von zwei oder mehr Krystalltropfen zu einem einzigen lassen sich natürlich ins Endlose variieren. Die angegebenen Beispiele dürften genügen, den Verlauf des Prozesses, so wie er in Wirklichkeit stattfindet, sowie auch die Erklärung durch die gemachten Annahmen klarzustellen. Beobachtet man die Tropfen

bei der Vereinigung statt im polarisierten Lichte zwischen gekreuzten Nicols im gewöhnlichen unpolarisierten Licht, so bemerkt man kaum einen Unterschied gegenüber dem Zusammenfliessen gewöhnlicher Öltropfen. Auffallend ist nur, dass jeder Tropfen, namentlich in dem zusammengedrückten Zustande, eigentümliche Verteilung der Beleuchtung zeigt. So erscheint beispielsweise ein in der Stellung Fig. 2 befindlicher, nach Fig. 10 gepresster Tropfen ähnlich wie eine organische Zelle, wobei der eine ringförmige Pol die Haut, der andere zentrale den Kern darstellt. Die Kopulation der Tropfen (Figur 15) erscheint im ersten Momente als einfache Zusammenlagerung, dann bricht die Scheidewand durch und die beiden Kerne vereinigen sich zu einem einzigen gleichgrossen Kerne.

Karlsruhe, den 24. März 1890.

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. II.

Von

J. W. Retgers.

II. Der Isomorphismus bei den Alkali- und Silberchloraten.

Eine ähnliche Untersuchung, wie ich sie bei den Nitraten der univalenten Metalle anstellte[1]), lässt sich auch bei den Chloraten vornehmen. Auch hier lassen sich einige in theoretischer Hinsicht interessante Resultate aus den Beobachtungen ableiten.

Im allgemeinen haben die Chlorate in ihren Isomorphieverhältnissen sehr grosse Ähnlichkeit mit den Nitraten. Sie sind jedoch nicht so geeignet zu einer eingehenden Untersuchung, weil sie wegen ihrer bedeutend geringeren Löslichkeit viel kleinere Krystalle bilden (nur das Natriumsalz, welches im Gegenteil ungemein grosse Krystalle liefert, bildet hiervon eine Ausnahme).

Es sind bis jetzt nur die Chlorate des Kaliums, des Natriums und des Silbers krystallographisch gut untersucht. In folgender Tabelle sind die Krystallsysteme und Axenverhältnisse derselben und zugleich auch ihre Molekularvolume angegeben[2]).

Zusammensetzung	Krystallsystem	Axenverhältnis	Molekularvolum
$KClO_3$	Monoklin	$0{\cdot}8256 : 1 : 2{\cdot}3502$ $\beta = 89° 47'$	52·3
$NaClO_3$	Regulär (tetartoëdrisch)	—	42·8
$AgClO_3$	Quadratisch	$1 : 0{\cdot}9325$	43·5

Von den übrigen Alkalichloraten ist nur folgendes angegeben:

$(NH_4)ClO_3$ krystallisiert nach Wächter[3]) aus der wässerigen Lösung beim Verdampfen im Exsikkator als prismatische Krystalle. Da $KClO_3$ in dünnen Tafeln und $NaClO_3$ in grossen Würfeln auftritt, könnte man schliessen, dass das prismatische Ammoniumsalz einem

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 597. 1889.

[2]) Es sind die angegebenen Molekularvolumina genau nach den von mir durch Schwebung in Jodmethylen bestimmten spezifischen Gewichten berechnet.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. **30**, 322.

anderen Krystallsystem als diese beiden angehört und jedenfalls nicht direkt isomorph mit dem Kaliumsalz ist, gerade wie das bei den Nitraten von K und NH_4 der Fall war.

$LiClO_3$ soll nach Troost in Tetraëdern und Oktaëdern vorkommen, also fast sicher, ebenso wie $NaClO_3$, regulär-tetartoëdrisch, so dass die beiden Chlorate (ebenso wie die beiden Nitrate) isomorph sein würden. Auch soll hier (wie bei $LiNO_3$) leicht Hydratbildung auftreten. Nach Wächter[1]) bildet sich aus der wässerigen Lösung das Salz $LiClO_3 + {}^1/_2$ aq. in prismatischen Krystallen. Von den Chloraten der seltenen Metalle Rubidium und Thallium soll $RbClO_3$ nach Reissig[2]) in Krystallen von prismatischem Habitus vorkommen, und $TlClO_3$ nach Muir[3]) ebenfalls lange weisse Nadeln bilden. Von $CsClO_3$ finde ich nichts erwähnt. Das Auffallende ist hier wiederum der prismatische Habitus der Krystalle, der gänzlich abweichend ist von dem der dünnen Blättchen des Kaliumchlorats, so dass die Annahme eines direkten Isomorphismus hier vorläufig bedenklich erscheint.[4])

Zur Untersuchung der Isomorphieverhältnisse in dem Sinne, wie ich dies schon mehrmals angegeben habe, eignet sich in hohem Grade das Natriumchlorat. Dieses durch seine Circularpolarisation den Physikern sehr bekannte Salz gehört zu den wenigen Körpern, welche ausgezeichnet krystallisieren. Es liefert leicht prachtvolle Würfel mit bis über 1 cm Seitenlänge. Auch ganz einschlussfreie Würfel von über 100 mg findet man leicht unter den kleineren Krystallen. Das $NaClO_3$ ist also sozusagen wie geschaffen zur Untersuchung des Isomorphismus mit den anderen Chloraten. Unter diesen sind die des Silbers ganz dazu geeignet, weil sie so äussert genau zu analysiren sind. Die Kombination $NaClO_3$, $AgClO_3$ ist also besonders brauchbar zur Untersuchung des Isomorphismus mittels des spezifischen Gewichts und der chemischen Analyse.

Die Kombination $KClO_3$, $AgClO_3$ wurde ebenfalls von mir untersucht, obwohl sie wegen der kleinen Krystalle viel weniger geeignet hierzu ist.

Die Mischungen des $NaClO_3$ mit den übrigen Chloraten sind wegen der Unmöglichkeit einer genügend genauen Analyse wenig lohnend. Nur

---

[1]) l. c. S. 321. [2]) Ann. Ch. Pharm. **127**, 33. [3]) Journ. chem. Soc. **1**, 857. 1876.

[4]) Ich erwähne hier absichtlich das bis jetzt Bekannte, um zu zeigen, wie man ohne mikroskopische und optische Prüfung oft zu falschen Schlüssen kommen kann. Nach meiner Untersuchung sind die Isomorphieverhältnisse ganz andere als die oben abgeleiteten.

die Kombination $KClO_3$, $NaClO_3$ wurde wegen des Interesses dieser beiden wichtigsten Chlorate näher untersucht.

1) Isodimorphe Reihe $NaClO_3$, $AgClO_3$.

Natriumchlorat bildet wie gesagt aus wässeriger Lösung grosse, wasserklare und oft einschlussfreie Würfel, woran nur untergeordnet einige andere Krystallflächen auftreten, wie Rhombendodekaëder und Pentagondodekaëder, welche die Kanten und abwechselnden Ecken der Würfel abstumpfen.[1])

Die Würfel sind optisch vollständig isotrop. Zwischen gekreuzten Nicols blieben sie in jeder Stellung dunkel und zeigten keine Spur von optischen Anomalien.

Das spezifische Gewicht lässt sich sehr leicht äusserst genau bestimmen, indem man einige unter dem Mikroskop ausgesuchte tadellose Würfel in Jodmethylen-Xylol-Mischung zum Schweben bringt. Sie bleiben alle zugleich suspendirt in der Flüssigkeit, was nebenbei ein Beweis ihrer absoluten Reinheit ist. Ich fand das spezifische Gewicht $= 2{\cdot}490$ bei 15^0.

Silberchlorat bildet aus wässeriger Lösung (durch Sättigen von Chlorsäure mit frischgefälltem Silberoxyd erhalten) quadratische Säulen mit pyramidaler Endigung. Die Hauptflächen sind Protoprisma und Deuteropyramide. Untergeordnet kommen meistens die Basis, ein schmales Deuteroprisma und sehr selten eine schmale ditetragonale Pyramide vor. Die Krystalle sind modellisch scharf ausgebildet und oft einschlussfrei zu erhalten. Ihre Grösse erreicht jedoch bei weitem nicht diejenige des $NaClO_3$, indem die grossen Säulchen nur eine Länge von höchstens 10 mm bei ca. 1 qmm Querschnitt erreichen.[2])

---

[1]) Das $NaClO_3$ gehört zu den Körpern, die sehr leicht ihre Krystallform ändern, so kann man durch Beimischung von geringen Mengen anderer Substanz in der Lösung leicht das $NaClO_3$ nur als reine Tetraëder, oder als andere Formen erhalten. In reiner wässeriger Lösung entstehen jedoch immer nur Würfel.

[2]) An dieser Stelle will ich gleich auf eine merkwürdige Zersetzung aufmerksam machen, welche die trocknen Silberchloratkrystalle nach längerer Zeit erleiden. Die anfänglich wasserklaren Krystalle werden trübe und verwandeln sich allmählich in eine faserige, asbestartige Substanz. Die feinen Fasern sind zwischen gekreuzten Nicols stark doppelbrechend und löschen gerade aus. Die faserig gewordene Substanz löst sich leicht in Wasser, beim Verdampfen krystallisieren jedoch wiederum die gewöhnlichen klaren $AgClO_3$-Prismen aus. Vielleicht liegt hier eine Verwandlung in eine dimorphe Modifikation (wie die Uralitisierung des Augites) vor, wenn nicht an eine Hydratbildung zu denken ist. Hierauf würde vielleicht die merkwürdige Erscheinung beim Lösen der $AgClO_3$-Krystalle hindeuten. Die

Von der Einaxigkeit des Silberchlorats kann man sich leicht überzeugen, indem die horizontal liegenden Säulen gerade auslöschen und im konvergenten Licht nur den Wechsel von Hell und Dunkel zeigen, während die vertikal auf ihre Basis gestellten sehr schön das fixe Kreuz mit den konzentrischen Farbenringen zeigen. Dies optische Verhalten in Verbindung mit dem quadratischen Umriss der Prismendurchschnitte beweist die Zugehörigkeit zum quadratischen System unzweideutig.

Die für Silbersalze im allgemeinen charakteristische Eigenschaft des sehr starken Lichtbrechungsvermögens lässt sich leicht am Silberchlorat nachweisen, indem man einen Tropfen der konzentrierten Lösung auf einem Objektglas unter dem Mikroskop verdunsten lässt: man bekommt teils lang-, teils kurzsäulenförmige Krystalle, welche zu den schönsten Beispielen tadelloser mikroskopischer Krystallbildungen gehören. Die starke Lichtbrechung offenbart sich in dem durch Totalreflexion hervorgerufenen starken Relief und der breiten dunklen Umrandung der Krystalle. Im polarisierten Lichte verraten die lebhaften Polarisationsfarben die ziemlich starke Doppelbrechung. Auffallend erscheint es im Anfang, dass zwei ganz verschiedene Krystalltypen entstehen: nämlich haardünne lange Nadeln und kurze dicke Prismen, welche letztere wie Kubooktaëder aussehen, weil Prisma und Pyramide im Gleichgewicht auftreten. Obwohl der Kontrast zwischen beiden Bildungen sehr auffallend ist, erkennt man doch bald die Zusammengehörigkeit beider Formen, indem allerlei Übergangsformen entstehen.[1])

Wie man ersieht, sind also die Formen der beiden Chlorate sehr

---

klaren Prismen trüben sich nämlich bei Berührung mit Wasser, ehe Lösung stattfindet. Sehr schön kann man die Erscheinung verfolgen, indem man unter dem Mikroskop einen $AgClO_3$-Krystall mit einem Tropfen Wasser in Berührung bringt. Der Krystall wird allmählich von aussen nach innen in einen trüben Krystallfilz verwandelt. Auch die Mischkrystalle von $AgClO_3$ mit $NaClO_3$ (sowohl die quadratischen als die regulären) zeigen dieselbe auffallende Erscheinung des Trübewerdens in Wasser, obwohl sich schliesslich alles völlig löst.

[1]) Es ist dieses gleichzeitige Auftreten von dicken Krystallkörnern und haardünnen Nadeln ein eigentümliches Krystallisationsphänomen, das oft auch bei anderen Körpern z. B. bei Kalisalpeter und *Rb*- und *Cs*-Nitrat (diese Zeitschr. **4**, 620, 625) auftritt und beim Studium des Isomorphismus deshalb sehr wichtig ist, weil man leicht beide Formen für zwei verschiedene dimorphe Modifikationen ansehen kann. Ausser durch den Nachweis von Übergangsformen, die sich bald einstellen, lässt sich die Identität beider Bildungen durch die genaue optische Untersuchung und ausserdem auch bei einigermassen grossen und ganz reinen Krystallen durch die spezifische Gewichtsbestimmung, indem beide Formen gleichzeitig in Jodmethylen-Xylol-Mischung schweben, beweisen.

verschieden und sofort auf den ersten Blick zu unterscheiden, was das Studium ihrer Mischkrystalle sehr erleichtert.

Das spezifische Gewicht des $AgClO_3$ wurde früher von mir mittels indirekter Schwebung zu 4·40 bestimmt.[1])

Lässt man die beiden Chlorate nach Vermischen ihrer konzentrierten Lösungen in den neun verschiedenen Volumverhältnissen krystallisieren, so entstehen nur zwei Arten von Mischkrystallen: nämlich silberarme grosse Würfel und silberreiche kleine quadratische Prismen, welche in jeder Hinsicht den beiden reinen Salzen ganz ähnlich sehen.

Da die Möglichkeit der Existenz eines Doppelsalzes beider Chlorate besteht, welches, wie die Erfahrung lehrt, oft grosse Ähnlichkeit mit einem der beiden Salze zeigen und deshalb leicht übersehen werden kann, wurde absichtlich eine Lösung von nach ihren Molekulargewichten abgewogenen Mengen beider dargestellt: es entstanden nur die beiden Formen mit sehr abweichendem Silbergehalt. Die Möglichkeit einer Doppelsalzbildung ist also eben wie bei $NaNO_3$, $AgNO_3$ ganz ausgeschlossen und es bildet sich wie bei den Nitraten nur eine isodimorphe Reihe. In der chemischen Zusammensetzung dieser zeigt sich, wie wohl bei jeder isodimorphen Reihe, eine beträchtliche Lücke, indem die Würfel 0 bis 18·2% $AgClO_3$ und die Prismen 71·5 bis 100% $AgClO_3$ enthalten. Die Mischungsformel liesse sich also in der von mir früher angegebenen Weise schreiben als:

(regul.) 18·2 % $AgClO_3$ — $NaClO_3$ 28·5 % (quadr.)

Die nähere Untersuchung der isodimorphen Reihe mittels spezifischer Gewichtsbestimmung und chemischer Analyse konnte leider nicht bei den beiden Arten von Mischkrystallen festgestellt werden, indem (wie bei dem ebengenannten *AgNa*-nitrat) nur die silberarmen regulären Krystalle in Jodmethylen zum direkten Schweben zu bringen waren. Das spezifische Gewicht der quadratischen Mischkrystalle konnte nur mittels Schwimmers bestimmt werden; da diese Methode bekanntlich bei kleinen Krystallen nicht genau genug ist, um Schlussfolgerungen zuzulassen, wurde sie unterlassen und nur die Würfel genau untersucht.

Diese regulären Mischkrystalle krystallisieren ungeachtet ihres meistens beträchtlichen Silbergehaltes, ebenso wie das reine $NaClO_3$, als wasserklare, oft einschlussfreie Würfel aus. In optischer Hinsicht zeigen sie sich einigermassen abweichend von dem reinen Natriumsalz. Sie zeigen nämlich die von Brauns nachgewiesene Eigenschaft vieler isomorpher Mischungen, optische Anomalien zu bilden. Zwischen gekreuz-

[1]) Diese Zeitschr. 4, 203.

ten Nicols zeigen sie keine vollständige Dunkelheit, sondern schwach leuchtende Partien, welche durch Einschaltung eines Gypsblättchens Rot I. Ordnung deutlicher farbig zum Vorschein kommen. Sie zeigen dann eine Felderteilung in vier Quadranten, die abwechselnd verschieden (meistens gelb und blau) gefärbt sind, so dass das Ganze ein briefkouvertähnliches Aussehen aufweist. Diese durch innere Spannung hervorgerufene sehr schwache Doppelbrechung ist wohl ein Beweis dafür, dass das reguläre $AgClO_3$ ein etwas anderes Molekularvolum als das reguläre $NaClO_3$ besitzt,[1]) so dass die elementaren Würfelchen des ersten Salzes, welche zwischen denen des zweiten vorkommen, eine etwas abweichende Grösse besitzen werden.

Ich will hier beiläufig noch erwähnen, dass sehr wahrscheinlich die *Na*, *Ag*-Chloratwürfel ebensogut zirkularpolarisierend, wie das reine $NaClO_3$ sein werden, und vielleicht zu einer Bestätigung des von Bodländer gefundenen Gesetzes (Proportionalität zwischen chemischer Zusammensetzung und optischem Drehungsvermögen in zirkularpolarisierenden isomorphen Mischungen), resp. zu einer Bestimmung des Drehungsvermögens des labilen regulären Silberchlorats führen könnten.

Da bei den von mir vorgenommenen Untersuchungen der Nachweis des regulären $AgClO_3$ in den Würfeln durch sein von dem des stabilen quadratischen Salzes abweichenden spezifisches Gewicht Hauptsache war, wurde der Darstellung von möglichst silberreichen Würfeln in grösster Reinheit und Grösse besondere Sorgfalt gewidmet. Ihr spezifisches Gewicht wurde wiederum in Jodmethylen-Xylol-Mischung bestimmt und der nachteilige Einfluss des geringen AgJ-Häutchens durch möglichst rasches Arbeiten kompensiert, indem man zuerst von dem Krystall ein Fragment zum vorläufigen Schweben und nachher schnell den ganzen Krystall zum genauen Schweben brachte.

Die chemische Untersuchung geschah mittelst Titrieren mit einer verdünnten Rhodankaliumlösung. Betreffs der Genauigkeit dieser bei den bis 100 mg wiegenden Krystallen anzuwendenden Methode sei auf die früher von mir bei den Nitraten angegebenen Vorversuche verwiesen. Erwähnen will ich noch, dass die Titerstellung jetzt nicht mit $AgNO_3$, sondern mit ausgesucht reinen Krystallen von $AgClO_3$ stattfand, weil dies den einen Bestandteil der Mischkrystalle bildet.[2])

[1]) Von den zwei Ursachen optischer Anomalien in isomorphen Mischungen, geringe Krystallwinkeldifferenzen und geringe Volumdifferenzen, ist erstere natürlich bei dem regulären System, wo absolute Winkelähnlichkeit vorkommt, ausgeschlossen.

[2]) Bei der chemischen Untersuchung der klaren Würfel zeigt sich die vorher erwähnte Erscheinung des Trübwerdens im Wasser, ehe völlige Lösung eintritt.

Die Resultate der Bestimmungen sind in untenstehende Tabelle aufgenommen.

Nr.	Gewicht des Krystalles in mg	Anzahl ccm $KCyS$-Lösung (1cc=4.60mg $AgClO_3$)	Gehalt an $AgClO_3$ in mg	Zusammensetzung in Gewichtsprozenten		Spez. Gewicht des Mischkrystalles (bestimmt)	Spez. Gewicht des regulären $AgClO_3$ (berechnet)
				Gew.-Proz. $AgClO_3$	Gew.-Proz. $NaClO_3$		
1	38·5	1·52	7·0	18·18	81·82	2·691	4·24
2	54·6	2·10	9·7	17·16	82·24	2·691	4·30
3	25·0	0·95	4·4	17·60	82·40	2·684	4·22
4	21·8	0·82	3·8	17·43	82·57	2·671	4·07
5	26·7	0·95	4·4	16·48	83·52	2·670	4·22
6	80·7	3·05	14·0	17·35	82·65	2·680	4·21
7	99·0	3·77	17·3	17·48	82·52	2·680	4·19
8	35·1	1·30	6·0	17·09	82·91	2·674	4·17
9	42·3	1·65	7·6	17·97	82·03	2·689	4·23
10	38·3	1·40	6·4	16·71	83·29	2·675	4·24
11	105·4	3·98	18·3	17·36	82·64	2·680	4·21
12	65·4	2·52	11·6	17·74	82·26	2·688	4·27
13	49·4	1·95	9·0	18·22	81·78	2·689	4·19
14	38·1	1·50	6·9	18·11	81·89	2·689	4·21
15	45·6	1·80	8·3	18·20	81·80	2·689	4·19

Obwohl in den berechneten spezifischen Gewichten des labilen regulären $AgClO_3$ ansehnliche Differenzen vorkommen, so dass kaum die erste Decimale richtig sein wird, ist doch der Unterschied des aus obigen 15 Zahlen berechneten Mittelwertes 4·21 von dem früher von mir mittelst Schwimmers gefundenen spezifischen Gewicht 4·40 des stabilen quadratischen $AgClO_3$ gross genug, um auch hier die Existenz einer besonderen labilen Modifikation mit ihrem eigenen spezifischen Gewicht annehmen zu können.

Es wurde ausserdem noch eine Reihe Bestimmungen an den weniger silberreichen Mischkrystallen angestellt, obwohl hierbei der Züchtung möglichst grosser Krystalle nicht soviel Zeit, wie bei den vorigen, gewidmet wurde. Die Berechnung des spezifischen Gewichts resp. des spezifischen Volums geschah mit Benutzung des oben gefundenen Wertes 4·21 für das spezifische Gewicht des regulären $AgClO_3$.

Unter dem Mikroskop zeigt sich, wie die klaren Würfel in Berührung mit Wasser milchweiss werden und ein körniges oder faseriges, doppelbrechendes Aggregat hinterlassen, welches sich schliesslich auch in Wasser löst. Wie früher erwähnt, ist nicht sofort zu entscheiden, ob wir es hier mit einer Hydratbildung oder mit einer besonderen Modifikation des $AgClO_3$ zu thun haben.

Die Resultate sind in nebenstehender Tabelle angegeben.

Die Untersuchung der quadratischen Mischkrystalle, welche dem reinen $AgClO_3$ ganz ähnliche Prismen zeigen und sich auch optisch als ganz einaxig erwiesen, konnte, wie erwähnt, wegen der Unmöglichkeit des direkten Schwebens in Jodmethylen nicht stattfinden. Ich begnügte mich deshalb mit der Feststellung des maximalen $NaClO_3$-Gehalts an Krystallen, die neben den Würfeln ausgeschieden waren. Beide ergaben durch Titrierung einen $AgClO_3$-Gehalt von im Mittel 71·5%, also einen Gehalt an $NaClO_3$ = 28·5%, welches natürlich als labiles quadratisches Natriumchlorat auftritt. In den silberreicheren Lösungen traten selbstverständlich silberreichere Prismen auf, welche einen $AgClO_3$-Gehalt zwischen 71·5% und 100% besitzen. Die graphische Darstellung wird der früher gegebenen der $NaAg$-Nitrate[2]) ähnlich sehen; nur der existenzfähige Teil der silberreichen Mischkrystalle wird bedeutend grösser sein. Die Richtung der Geraden der quadratischen Krystalle steht natürlich nicht, wie jene der regulären, fest, weil die Berechnung des spezifischen Gewichts des quadratischen $NaClO_3$ nicht möglich war.

[2]) l. c. S. 606, Fig. 1.

Nr.	Gewicht des Mischkrystalles in mg	Anzahl ccm $KCyS$-Lösung (1 ccm = 4.60 mg $AgClO_3$)	Gehalt an $AgClO_3$ in mg	Zusammensetzung in Gewichtsprozenten $AgClO_3$	Spezifisches Gewicht berechnet	Spezifisches Gewicht gefunden	Differenz der spezifischen Gewichte	Spezifisches Volum berechnet	Spezifisches Volum gefunden	Differenz der spezifischen Volumina
1	61·8	0·41	1·9	3·07	2·521	2·513	− 0·008	0·3966	0·3979	+ 0·0013
2	31·7	0·33	1·5	4·73	2·539	2·531	− 0·008	0·3939	0·3951	+ 0·0012
3	36·4	0·45	2·1	5·77	2·550	2·545	− 0·005	0·3921	0·3929	+ 0·0008
4	49·2	0·70	3·2	6·50	2·558	2·548	− 0·010	0·3909	0·3925	+ 0·0016
5	80·4	1·76	8·1	10·08	2·597	2·594	− 0·003	0·3851	0·3855	+ 0·0004
6	26·6	0·78	3·6	13·53	2·636	2·627	− 0·009	0·3793	0·3807	+ 0·0014
7	34·8	1·20	5·5	15·80	2·662	2·665	+ 0·003	0·3757	0·3752	− 0·0005
8[1])	105·4	3·98	18·3	17·36	2·680	2·680	0	0·3731	0·3731	0

[1]) Es ist dies die Beobachtung Nr. 11 der vorigen Tabelle.

2) Isodimorphe Reihe $KClO_3, AgClO_3$.

Wie gewöhnlich wurde auch die Untersuchung dieser Reihe angefangen mit der Ermittelung, ob beide einfache Salze ein Doppelsalz bilden oder nicht, indem sie im Verhältnis ihrer Molekulargewichte abgewogen und in gemeinschaftlicher Lösung der Krystallisation überlassen wurden. In dem vorliegenden Falle entstand wirklich, gerade wie bei den KAg-Nitraten, eine derartige chemische Verbindung beider Chlorate. Die Analyse des Doppelsalzes ergab 60·86 und 60·94 % $AgClO_3$; die Formel $KAgCl_2O_6$ erfordert 60·99 %.

Wir haben also bei der weiteren Untersuchung der Mischungsreihe drei Formen gut auseinander zu halten. Es mögen deshalb ihre am meisten in die Augen fallenden Eigenschaften kurz hier angegeben sein.

$KClO_3$ bildet (wie man am besten wahrnimmt, wenn man einen Tropfen der konzentrierten Lösung auf einem Objektglas unter dem Mikroskop verdunsten lässt) dünne Tafeln von rhombischem Umriss (der spitze ebene Winkel misst ungefähr 80°), welche sich durch ihre auffallend geringe Doppelbrechung unterscheiden, sodass die dünnsten Tafeln zwischen gekreuzten Nicols kaum schwach aufhellen, während die dickeren Blättchen nur die blassen Polarisationsfarben erster Ordnung zeigen. In parallel-polarisiertem Lichte löschen sie nach den Diagonalen aus[1]), in konvergent-polarisiertem Lichte zeigen sie nur einen schwarzen Balken mit einigen farbigen Ringen des einen Pols. Es stimmt das Verhalten also mit den von verschiedenen Forschern angegebenen Eigenschaften des Kaliumchlorats überein. Die Krystalle sind nach den Messungen von Rammelsberg monoklin und tafelförmig nach der Basis (oP), seitlich begrenzt durch das Prisma. Oft tritt noch ein Orthodoma auf. Die optischen Axen liegen nach Mallard senkrecht zu der Symmetrieebene[2]). Der Axenwinkel ist verhältnismässig klein (28° in Luft), sodass die Krystallstruktur sich der optisch-einaxigen nähert, wie Mallard hervorhebt.

Das spezifische Gewicht des Kaliumchlorats wurde von mir an einigen ganz einschlussfreien papierdünnen Blättchen, die mittels Fraktionierung in Jodmethylen aus einer grossen Anzahl Blättchen isoliert wurden, zu 2·344 bestimmt bei 17°.

$AgClO_3$ bildet, wie wir schon vorher sahen, kleine, äusserst scharfe,

---

[1]) Die oft vorkommende Zwillingsbildung nach der Basis ist Ursache, dass verschiedene Blättchen in keiner Richtung zwischen gekreuzten Nicols dunkel werden.

[2]) Bull. soc. min. **7**, 355. 1884. Die optischen Axen liegen also nicht, wie Rammelsberg (Krystallogr. Chemie I, 310) angiebt, in der Symmetrieebene.

quadratische Säulen, aus ∞P und $P\infty$ bestehend; sie zeigen auffallend starken Brechungsexponenten (starkes Relief) und starke Doppelbrechung (polarisieren lebhaft), löschen parallel aus und zeigen sich im konvergenten Licht als optisch einaxig.

Das Doppelsalz $KAgCl_2O_6$ bildet Tafeln von quadratischem Umriss, welche sich sofort im parallel-polarisierten Lichte durch ihr völliges Dunkelbleiben bei einer Horizontaldrehung und im konvergent-polarisiertem Lichte durch das fixe Kreuz mit dem konzentrischen Farbenringe als optisch-einaxig erweisen. Dies in Verbindung mit ihrem ebenen Winkel von genau 90° charakterisiert die Krystalle leicht als zum quadratischen System gehörend. Obwohl anfänglich flache Tafeln mit seitlicher Zuschärfung der Kanten durch Pyramiden entstehen, werden die Krystalle beim Weiterwachsen in der Lösung oft pyramidal, sodass die Basis sehr zurücktritt und nur als kleine Fläche erscheint. Die Krystalle liegen in diesem Falle oft auf einer stark entwickelten Pyramidenfläche und haben alsdann drei- resp. sechseckige Umrisse und zeigen natürlich zugleich lebhafte Polarisation, Auslöschung parallel einer der Dreiecksseiten und im konvergenten Licht das Bild schiefgeschnittener einaxiger Krystalle, nur einen schwarzen Balken und einen Teil der farbigen Ringe. Man erkennt leicht, dass die aus einem Tropfen der Lösung entstehenden drei- resp. sechseckigen polarisierenden und die viereckigen dunkelbleibenden Tafeln zu einer und derselben Art Krystalle gehören. Beim weitern Wachsen in der Lösung entstehen oft grössere (bis zu 1 cm Seitenlänge) quadratische Pyramiden, woran ausser der kleinen Basis keine andere Flächen vorkommen. Schleift man sie parallel der Basis, so zeigen sie wiederum ausgezeichnet die einaxige Interferenzfigur.

In folgender Tabelle sind die zur Diagnose erforderlichen Eigenschaften der drei Salze kurz zusammengestellt.

Zusammensetzung	Krystallform	Im parallel-polarisiertem Lichte	Im konvergent-polarisiertem Lichte
$KClO_3$	Monokline dünne Tafeln, von rhombischem Umriss.	Nach den Diagonalen auslöschend. Blasse Polarisationsfarben.	Nur einen Teil der Interferenzfigur (einen schwarzen Balken) zeigend.
$KAgCl_2O_6$	Quadratische Pyramiden mit oP. Die kleinen Individuen bilden oft viereckige Tafeln ($\parallel oP$) oder drei- resp. sechseckige Tafeln ($\parallel P$).	Die viereckigen Tafeln bleiben dunkel; die drei- resp. sechseckigen Tafeln löschen parallel nach einer der Seiten aus. Lebhaft polarisierend.	Die viereckigen Tafeln zeigen das fixe Kreuz mit konzentrischen Ringen; die drei- bis sechseckigen Tafeln nur einen schwarzen Balken.
$AgClO_3$	Quadratische Säulen, fast immer auf den Prismenflächen liegend.	Parallel auslöschend. Lebhaft polarisierend.	Nur abwechselnd Hell und Dunkel zeigend.

Wir haben also zwischen den drei Arten von Krystallen einen genügenden Kontrast, um sie nicht mit einander zu verwechseln und können jetzt die in den verschieden zusammengesetzten Lösungen entstandenen Krystalle studieren.

Bereiten wir wiederum die 9 verschiedenen Lösungen oder mischen wir die konzentrierte Lösung des Doppelsalzes mit einer solchen von jeder der beiden einfachen Salze, und betrachten wir die Produkte des Krystallisierens, so finden wir wiederum immer die drei Krystalltypen getrennt neben einander: in den silberarmen Lösungen die $KClO_3$-Blättchen neben den Pyramiden des Doppelsalzes, in den silberreicheren diese Pyramiden neben den Prismen des $AgClO_3$.

Die Untersuchung, ob die beiden einfachen Chlorate wirklich chemisch rein oder wie gewöhnlich mit geringer isomorpher Beimischung des andern Salzes versehen sind, war wegen der geringen Grösse der Krystalle und ihres Reichtums an Einschlüssen mit vielen Beschwerden verknüpft. Nur in einem Blättchen, das zufälliger Weise tadellos war, konnte ich mikrochemisch (mit K_2CrO_4) eine Spur Silber nachweisen; beim $AgClO_3$ dagegen ist mir der Nachweis des Kaliums nicht sicher gelungen, weil höchstens nur undeutliche Spuren auf mikrochemischem Wege nachzuweisen waren. Obwohl beide quadratisch sind, mischen sich also $AgClO_3$ und $AgKCl_2O_6$ nicht mit einander.

Wir haben beim Zusammenkrystallisieren von Kalium- und Silberchlorat also einen ganz analogen Fall wie bei den Nitraten: Spuren einer anfangenden isodimorphen Mischung an den beiden Extremen und in der Mitte ein Doppelsalz, das ganz isoliert steht und sich nicht mit einem der einfachen Salze mischt.[1])

Die Mischungsformel wäre also:

(monokl.) 0·5 % $AgClO_3$ — $KClO_3$ 0·5 % (quadrat.),

wobei wiederum 0·5 % der Ausdruck für einen geringen Teil eines Prozentes ist.

---

3) Isodimorphe Reihe $KClO_3$, $NaClO_3$.

Einen grösseren Kontrast in der Form, als zwischen den dünnen, glimmerähnlichen Kaliumchloratblättchen und den grossen Würfeln des

---

[1]) Leider konnte das spezifische Gewicht der $KAgCl_2O_6$-Krystalle wegen des Reichtums an Mutterlaugeeinschlüssen nicht genau genug bestimmt werden, um die Volumkontraktion zu berechnen.

Natriumchlorats lässt sich kaum denken. Was findet statt, wenn man beide aus gemeinschaftlichen Lösungen krystallisieren lässt?

Nach meinen Untersuchungen haben wir hier wiederum einen ganz analogen Fall zu den Mischungserscheinungen bei den Nitraten von *K* und *Na*. Beide Salze krystallisieren aus ihren gemeinschaftlichen Lösungen fast rein aus. Durch einen besonderen Versuch (Mischung gleicher Molekeln) wurde noch besonders nachgewiesen, dass kein Doppelsalz auftritt.

Dass die Salze nicht absolut rein auskrystallisieren, konnte bei dem $NaClO_3$, wo man leicht ziemlich grosse ganz einschlussfreie Krystalle oder mittels Weglaugung reine Fragmente bekommt, nachgewiesen werden, indem man einen solchen in $PtCl_4$-Lösung löst und vorsichtig eintrocknet; spült man nachher die reichlich gebildeten Natriumplatinchloridnadeln behutsam mit Alkohol weg, so bleiben einige winzige K_2PtCl_6-Oktaëder zurück.

In den dünnen Kaliumchloratblättchen hält es sehr schwer, den geringen *Na*-Gehalt nachzuweisen, um so mehr, weil die Na_2PtCl_6-Reaktion lange nicht so empfindlich ist, wie die K_2PtCl_6-Bildung. Ich konnte deshalb nur sehr zweifelhafte Spuren *Na* nachweisen.

Die Mischungsformel ist also wiederum:

(regulär) 0·5 % $KClO_3$ — $NaClO_3$ 0·5 % (monoklin).

Ich will hier noch erwähnen, dass $KClO_3$ nicht, wie KNO_3, vorübergehend die labile Form zeigt. Weder an den Rändern eines Tropfens der konzentrierten Lösung beim Eindampfen, noch beim Mischen mit Alkohol entstehen kleine Würfel, die mit den Rhomboëdern des hexagonalen KNO_3 vergleichbar wären. Es entstehen immer sofort die polarisierenden monoklinen Tafeln.

Dagegen zeigt $NaClO_3$ — wie Mallard nachwies[1]) — sehr oft beim Eindampfen die Bildung doppelbrechender Partien, welche sich jedoch schnell in die gewöhnliche isotrope Modifikation verwandeln. Es ist diese Erscheinung nach genanntem Forscher die vorübergehende Bildung eines rhomboëdrischen $NaClO_3$.

---

4) Die übrigen Alkalichlorate.

Ammoniumchlorat krystallisiert nach den Angaben von Wächter in dünnen Nadeln. Da eine solche Form stark mit denen von $KClO_3$, von $NaClO_3$ und von $AgClO_3$ kontrastiert, erwartete ich auch

[1]) Bull. soc. min. **7**, 350. 1884.

hier, dass das Ammoniumsalz, gerade wie bei den Nitraten, isoliert stehen werde.

Die Untersuchung ergab aber, dass dies nicht der Fall ist. Bereitet man eine Lösung von $(NH_4)ClO_3$, indem man wässerige Chlorsäure mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat sättigt, und überlässt sie im Exsikkator über Schwefelsäure der Krystallisation, so erscheinen allerdings lange nadelartige Gebilde. Bringt man diese unter das Mikroskop, so ergiebt sich bald, dass man es nicht mit eigentlichen Nadeln zu thun hat, sondern mit kleinen, dünnen, fast quadratischen Tafeln, die jedoch oft miteinander derart verwachsen sind, dass sie lange, geradlinige Schnüre und zackige Spiesse bilden, welche oft eine beträchtliche Länge erreichen können. Eine ähnliche Erscheinung ist den Mineralogen als Schnüre von Magneteisen-Oktaëdern sehr wohl bekannt; auch künstliche Salze, wie z. B. Silbernitrat, zeigen ähnliche spiessige Gebilde.

Die Grundform, welche oft auch isoliert ausgebildet ist, bleibt jedoch die fast rechteckige Tafel. Ihr ebener Winkel liess sich an einigen der grössten Krystalle zu $85^1/_2{}^0$ messen. Im polarisierten Licht zeigen sie ziemlich lebhafte Doppelbrechung, löschen nach den Diagonalen aus und zeigen in konvergentem Licht nur einen Teil der Interferenzfigur (den schwarzen Balken). Das ganze Aussehen und der optische Charakter dieser Blättchen stimmt so auffallend mit den Tafeln von $KClO_3$ (deren ebener Winkel ungefähr 80° beträgt), dass ich vorläufig kein Bedenken trage, beide für ausgezeichnet isomorph und somit das $(NH_4)ClO_3$ ebenfalls für monoklin zu erklären. An eine gründliche physikalische und chemische Untersuchung der Krystalle war, da das Ammoniumchlorat eine sehr gefährliche, im trockenen Zustand leicht heftig explodierende Substanz ist, leider nicht zu denken.

Zu der obigen Beschreibung möchte ich noch hinzufügen, dass die auf oP liegenden Tafeln als seitliche Begrenzung das Prisma aufweisen, wozu sich aber noch Domenflächen gesellen, sodass fünf- und sechsseitige Tafeln entstehen, wie sie ja auch von $KClO_3$ bekannt sind. Oft sind die rhombischen Tafeln nach einem Seitenpaar sehr stark entwickelt, es entstehen dann nur schmale Leisten mit schräger Endigung, welche natürlich schief auslöschen.

Ich will hier noch besonders den Umstand betonen, dass zwischen den Ammonium- und Kaliumsalzen das eine Mal eine direkte Isomorphie (Chloride, Sulfate, Chlorate), das andere Mal (Nitrate) eine Isodimorphie auftritt.

Rubidium-, Cäsium- und Thalliumchlorat. Von dem *Rb*- und *Tl*-Salz wird ebenfalls angegeben,[1]) dass es in Nadeln krystallisiert, wodurch also wiederum die Isomorphie mit den Blättchen von $KClO_3$ fraglich wird. Bereitet man die Chlorate der drei seltenen Alkalimetalle (durch Lösen ihrer Carbonate in Chlorsäure), so entstehen wirklich anscheinend nadelförmige Gebilde. Betrachtet man diese aber unter dem Mikroskop, so zeigen sie sich nicht wie eigentliche Nadeln, sondern wie rhombische oder sechsseitige Blättchen, welche durch die oft starke Entwickelung eines Seitenpaares lang gestreckte Formen bilden. Die Auslöschungsrichtung ist bei allen schief zu ihrer Längsrichtung, und halbiert wie bei den $KClO_3$-Tafeln die ebenen Winkel. Zu einer Untersuchung in konvergent-polarisiertem Lichte waren diese äusserst zarten und kleinen Schüppchen wegen ihrer geringen Dimensionen wenig geeignet. Nur in vereinzelten Fällen konnte eine Spur eines beim Drehen des Objektes hin- und hergehenden schwarzen Balkens konstatiert werden. Die Doppelbrechung ist wie bei $KClO_3$ sehr schwach; viele Blättchen hellen zwischen gekreuzten Nicols kaum auf, die meisten zeigen Blassblau und Grau erster Ordnung.

Alle diese optischen Eigenschaften stimmen so auffallend mit denjenigen des $KClO_3$ überein, dass ich kein Bedenken trage, alle vier Chlorate für isomorph zu erklären, und sie vorläufig als zum monoklinen System gehörend anzunehmen. An eine genaue krystallographische Untersuchung dieser winzigen Blättchen, welche noch viel schwerer in Wasser löslich sind als die des $KClO_3$, konnte selbstredend nicht gedacht werden.

Lithiumchlorat. Es verdient dieses Salz wegen seiner abweichenden Form eine besondere Erwähnung. Löst man Li_2CO_3 in wässeriger $HClO_3$, so erhält man beim Verdunsten im Exsikkator über Schwefelsäure lange Nadeln, die oft zu einem strahligen Filz verwachsen sind. Sie sind zwischen gekreuzten Nicols doppeltbrechend und löschen parallel zur Langseite aus. Es sind dies dieselben Nadeln, welche von Wächter[2]) als $LiClO_3 + {}^1/_2$ aq. beschrieben sind. Ich glaube jedoch nicht, dass hier ein Hydrat vorliegt. Erhitzt man nämlich die trocknen Nadeln auf einem Objektglas über der Flamme, so schmelzen sie ganz leicht zu einer klaren Flüssigkeit, ohne dass eine vorhergehende Trübung der Nadeln eintritt, wie doch der Fall gewesen sein müsste, wenn sie Krystallwasser enthielten. Ebensowenig ist die Schmelze was-

[1]) S. S. 437.

[2]) J. f. pr. Ch. **30**, 321.

serhaltig, indem sie bis fast zur Glühhitze erwärmt ganz klar bleibt. Beim Abkühlen erstarrt die Masse strahlig. Beobachtet man diese unter dem Mikroskop, so zeigen die einzelnen Nadeln optisch ganz dasselbe Aussehen (farbig polarisierend und gerade auslöschend), wie die aus wässeriger Lösung entstandenen, und sind sie wohl zweifelsohne damit identisch. Ich glaube also, dass das $LiClO_3$ sich aus wässeriger Lösung wasserfrei in Nadeln ausscheidet. Der von Wächter angegebene geringe Wassergehalt rührt also wahrscheinlich von anhaftender oder eingeschlossener Mutterlauge, oder von hygroskopisch aufgenommenem Wasser, weil das Salz sehr zerfliesslich ist, her. — Das Krystallsystem liess sich an den dünnen Nadeln kaum feststellen: nur an einigen der dicksten konnte ich in konvergentem Lichte Kreuz und Hyperbeln beobachten. Dies in Verbindung mit der geraden Auslöschung der Nadeln lässt mich das $LiClO_3$ vorläufig unter aller Reserve als zum rhombischen System gehörend annehmen. — Die von Troost angegebenen regulären Krystalle (Tetraëder, Oktaëder) des $LiClO_3$ konnte ich ebensowenig wie Wächter erhalten.

Es ist dieses Auftreten des $LiClO_3$ in dünnen polarisierenden Nadeln sehr auffallend im Gegensatze zu den grossen isotropen Würfeln des $NaClO_3$, da doch im allgemeinen die *Na*- und *Li*-Salze ähnliche Formen aufweisen (wie z. B. bei den Nitraten), und deshalb die beiden Metalle für ausgezeichnet isomorph gelten. Es ist dies uns, zugleich mit dem hier wiederum anwesenden Isomorphismus des Kaliums und Ammoniums, welcher in den Nitraten nicht auftrat, ein Beweis dafür, wie oft die Isomorphie uns im Stiche lässt in Fällen, wo wir sie bestimmt erwartet hätten, und wie wenig wir noch zu Prophezeiungen auf diesem Gebiete berechtigt sind.

Als Endresultat der Untersuchungen der Chlorate der univalenten Metalle lässt sich folgendes Schema aufstellen:

Zusammensetzung	Krystallsystem
$KClO_3$	monoklin
$(NH_4)ClO_3$	„
$RbClO_3$	„
$CsClO_3$	„
$TlClO_3$	„
$AgClO_3$	quadratisch
$NaClO_3$	regulär
$LiClO_3$	rhombisch

Ein direkter Isomorphismus ist in dieser Gruppe wahrscheinlich nur zwischen den fünf monoklinen Chloraten vorhanden; die drei andern

stehen isoliert, aber wahrscheinlich im Verhältnis der Isodimorphie (mit oder ohne Doppelsalzbildung) zu einander und zu den vorigen.[1])

[1]) Anhangsweise will ich noch zu meiner vorigen Publikation über die Nitrate der univalenten Metalle (diese Zeitschr. **4**, 593) hinzufügen, dass sich Doppelsalze wie $KAgN_2O_6$ und $(NH_4)AgN_2O_6$ auch zwischen $AgNO_3$ einerseits und *Rb*, *Cs*, *Tl*-Nitrat andererseits bilden. Sie treten in Krystallen auf, die sich sowohl krystallographisch als optisch von denen der einfachen Salze unterscheiden. Während sowohl die Nadeln von $RbNO_3$ (und $CsNO_3$) als die Rhomben von $AgNO_3$ schwach doppelbrechend sind, polarisieren die schmalen rechteckigen Tafeln von $RbAgN_2O_6$ und $CsAgN_2O_6$ sehr lebhaft. In ihrer Krystallform, ihrer parallelen Auslöschung und ihrem Verhalten im konvergenten Lichte stimmen sie so vollkommen mit den Tafeln des $KAgN_2O_6$ überein, dass ich kein Bedenken trage, sie hiermit für isomorph und also auch für monoklin zu erklären. Auch für $TlAgN_2O_6$ ist dies wahrscheinlich der Fall, obwohl die Untersuchung in konvergentem Lichte wegen der geringen Breitendimensionen der haardünnen Nadeln (welche ebenfalls lebhaft polarisieren und gerade auslöschen) unmöglich war.

Ich will hier zugleich auf eine sehr merkwürdige physikalische Eigenschaft all dieser Doppelsalze aufmerksam machen, nämlich auf die aussergewöhnliche Schmelzpunktserniedrigung im Vergleich mit den reinen Salzen.

Während KNO_3 bei 350° und $AgNO_3$ bei 198° schmilzt, wird das Doppelsalz $KAgN_2O_6$ schon bei 125° flüssig. Noch ansehnlicher ist die Erniedrigung beim Ammonium- und Thalliumdoppelsalz.

$(NH_4)NO_3$ schmilzt bei 152°, $(NH_4)AgN_2O_6$ schmilzt bei 97°,
$TlNO_3$ schmilzt bei 205°, $TlAgN_2O_6$ schmilzt bei 76°.

Sehr leicht lässt sich die Erscheinung zeigen, indem man auf einem Objektglas die Krystalle der beiden einfachen Salze neben einem des Doppelsalzes über der Flamme erhitzt; lange vor den beiden ersten ist das dritte schon flüssig geworden.

In dieser von der der reinen Salze ganz abweichenden physikalischen Eigenschaft liegt, ebenso wie in der ansehnlichen Volumkontraktion, ein deutlicher Beweis dafür, dass wir es hier mit keiner Mischung, sondern mit einer Verbindung, also mit einem Körper von ganz anderen Eigenschaften zu thun haben. Schmilzt man dagegen $NaNO_3$ mit $AgNO_3$ zusammen, so lässt sich gar nichts von einer Schmelzpunktserniedrigung wahrnehmen, weil diese beiden kein Doppelsalz bilden.

Einen auf S. 627 übersehenen Irrtum will ich hier zugleich berichtigen. Als hexagonal betrachtet, haben die Nitrate des Rubidiums und Cäsiums die Axenverhältnisse:

$RbNO_3$ $a:c = 1:0{\cdot}7097$
$CsNO_3$ $a:c = 1:0{\cdot}713.$

Als rhombisch auf drei senkrechte Axen bezogen und die Krystallflächen mit den übereinstimmenden des KNO_3 verglichen (die Deuteropyramide $2P(s)$ als Grundform angenommen), werden die Axenverhältnisse:

$$RbNO_3\ a:b:c = \frac{1}{\sqrt{3}} : 1 : 0{\cdot}7097 = 0{\cdot}57735 : 1 : 0{\cdot}7097$$

$$CsNO_3\ a:b:c = \frac{1}{\sqrt{3}} : 1 : 0{\cdot}713 = 0{\cdot}57735 : 1 : 0{\cdot}713,$$

wodurch die Ähnlichkeit mit dem Kalisalpeter

$$KNO_3\ a:b:c = 0{\cdot}591 : 1 : 0{\cdot}701$$

III. Die isodimorphen Beziehungen der Alkali- und Silbernitrate, -chlorate, -bromate und -jodate.

Eine der überraschendsten Entdeckungen auf dem Gebiete des Isomorphismus ist der im Jahre 1884 von Mallard[1]) gemachte Nachweis des Isodimorphismus der Chlorate und Nitrate.

Lässt man nach diesem Forscher $NaNO_3$ und $NaClO_3$ aus gemeinschaftlicher Lösung krystallisieren, so resultieren zweierlei Arten von Mischkrystallen, nämlich Rhomboëder, welche einen ansehnlichen Gehalt (22·5 %) an $NaClO_3$, und Würfel, welche Spuren von $NaNO_3$ enthielten.

Auch bei den beiden Kaliumsalzen lässt sich die isodimorphe Mischung nachweisen.

Durch diese interessanten Versuche werden die Nitrate in die Gruppe der Chlorate, Bromate und Jodate gebracht, und zugleich sind die vier Säuren als chemisch analog erwiesen.

Gehen wir den bis jetzt krystallographisch untersuchten Gliedern der Alkali- und Silbersalze dieser grossen Gruppe nach, so finden wir die in folgender Tabelle (S. 453) vereinigten Daten.

Zu dieser Tabelle möchte ich beiläufig noch bemerken, dass in der Litteratur die Krystallsysteme der Natrium- und Silberjodate und des Ammoniumbromats nicht angegeben sind. Ich habe versucht, durch folgende optische Beobachtungen das System, das sich wohl kaum an den äusserst winzigen Krystallen durch Winkelmessungen feststellen lässt, zu bestimmen.

Silberjodat ($AgJO_3$) wird von Marignac als monoklin angegeben, Rammelsberg[2]) jedoch hält die kleinen, nicht messbaren Tafeln für (vielleicht) quadratisch. Löst man den weissen opaken Niederschlag, welchen eine Lösung von HJO_3 in einer $AgNO_3$-Lösung bewirkt, in

---

sehr auffallend wird, wie dies auch schon in den Winkeln sichtbar ist, z. B.:

$CsNO_3$ $a:a = 120°\,0'$ $\quad s:a = 125°\,30'$

KNO_3 $p:p = 118°\,50'$ $\quad q:b = 125°\,32'$.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass es mir nach einiger Mühe gelungen ist, an einer der dicksten Säulen von $RbNO_3$ ein Präparat senkrecht zur Vertikalaxe geschliffen anzufertigen. Im konvergenten Lichte zeigt sich deutlich, wie sich das schwarze Kreuz (gerade wie bei KNO_3) bei Drehung öffnet und in zwei getrennte Hyperbeln zerfällt. Hiermit ist also die Zweiaxigkeit des $RbNO_3$ deutlich bewiesen. Der Axenwinkel ist natürlich nur klein. Von $CsNO_3$ war die mir zu Gebote stehende Quantität zu gering, um ein ähnliches Präparat parallel der Basis anzufertigen. Das optische Verhalten der auf $\infty\breve{P}\infty$ liegenden Säulen zeigt jedoch, wie ich früher erwähnte, auch hier die optische Zweiaxigkeit.

[1]) Bull. soc. min. **7**, 349. [2]) Krystallogr. Chemie I, 332.

Zusammensetzung	Krystallsysteme und Axenverhältnisse				
KNO_3	—	—	—	Rhombisch 0·591 : 1 : 0·701	—
$KClO_3$	—	—	—	—	Monoklin 0·8256 : 1 : 2·3502 $\beta = 89° 47'$
$KBrO_3$	—	—	Hexagonal 1 : 1·3542	—	—
KJO_3	Regulär	—	—	—	—
$(NH_4)NO_3$	—	—	—	Rhombisch 0·9657 : 1 : 0·8514	—
$(NH_4)ClO_3$	—	—	—	—	Monoklin
$(NH_4)BrO_3$	—	—	—	—	Monoklin
$(NH_4)JO_3$	—	Quadratisch 1 : 1·014	—	—	—
$NaNO_3$	—	—	Hexagonal 1 : 0·8276	—	—
$NaClO_3$	Regulär	—	—	—	—
$NaBrO_3$	Regulär	—	—	—	—
$NaJO_3$	—	—	—	Rhombisch	—
$AgNO_3$	—	—	—	Rhombisch 0·943 : 1 : 1·3697	—
$AgClO_3$	—	Quadratisch 1 : 0·9325	—	—	—
$AgBrO_3$	—	Quadratisch 1 : 0·943	—	—	—
$AgJO_3$	—	—	—	Rhombisch	—

Ammoniak, so schiessen bei Verdunstung die von Rammelsberg erwähnten schmalen, rektangulären Täfelchen, welche aus reinem wasserfreien $AgJO_3$ bestehen, an. Im polarisierten Licht zeigen sie schwache Doppelbrechung und gerade Auslöschung parallel den Seiten des Rechtecks. Sie sind also nicht quadratisch. Eine allerdings nicht sehr deutliche Axenfigur macht das rhombische System wahrscheinlich.

Natriumjodat ($NaJO_3$) krystallisiert nach Rammelsberg und Millon aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur wasserhaltig mit verschiedenen (1, 2, 3, 5) Molekülen Krystallwasser. Aus den warmen Lösungen (über 70°) soll sich jedoch das wasserfreie Salz bilden.

Sättigt man HJO_3 mit Na_2CO_3, so enstehen die lebhaft polarisierenden und gerade auslöschenden Säulchen des wasserhaltigen Natriumjodats (wahrscheinlich $NaJO_3 + aq.$). Beim Erhitzen trüben sich

diese wegen des Wasserverlustes und schmelzen schliesslich zu einer klaren Flüssigkeit. Aus der Schmelze krystallisiert das wasserfreie Salz als eine klare, deutlich doppelbrechende Substanz aus, die oft eine (durch Spaltungsdurchgänge verursachte) parallele Faserung aufweist. Die Auslöschungsrichtung fällt mit dieser Spaltungsrichtung zusammen. In konvergentem Lichte nimmt man sehr schön das zweiaxige Interferenzbild wahr. Das wasserfreie $NaJO_3$ gehört also wohl sicher dem rhombischen Krystallsystem an.

Ammoniumbromat $(NH_4)BrO_3$, erhalten durch Wechselzersetzung von Baryumbromat und Ammoniumkarbonat, krystallisiert als flache Tafeln von rhombischem Umriss mit seitlicher Randzuschärfung aus. Der spitze ebene Winkel der Tafeln misst 87°. Optisch zeigen die Krystalle schwache Doppelbrechung, Auslöschung nach den Diagonalen und in konvergentem Lichte nur den einen schwarzen Balken oder Hyperbelast. Es stimmt dies Verhalten in jeder Beziehung so sehr mit demjenigen des Ammoniumchlorats (dessen Tafeln einen ebenen Winkel von 85½° aufweisen), dass das $(NH_4)BrO_3$ fast sicher mit diesem Salze (und mit $KClO_3$) isomorph und somit monoklin sein wird. Beide Ammoniumsalze sind jedoch gänzlich abweichend von dem in würfelähnlichen kurzen quadratischen Säulen mit oP auftretenden $(NH_4)JO_3$.

Die auf voriger Seite gegebene Tabelle ist sehr lehrreich, denn sie zeigt uns: 1) wie zwischen Körpern, welche eine ganz ähnliche Zusammensetzung besitzen, doch alle möglichen Krystallformen, die von einander völlig unabhängig sind, auftreten können (fast alle Krystallsysteme und sehr abweichende Axenverhältnisse sind repräsentiert); 2) wie verhältnismässig selten zwischen Körpern von sehr ähnlicher Zusammensetzung direkter Isomorphismus auftritt, während sie wahrscheinlich unter sich alle im Verhältnis der Isodimorphie stehen.

Jedes der 16 (oder wenn man die der nicht in die Tabelle aufgenommenen Salze der seltenen Metalle *Li*, *Rb*, *Cs*, *Tl* noch dazu rechnet, 32) Salze hat eine stabile und wahrscheinlich mindestens 7 labile Formen, wovon einige z. B. das rhomboëdrische KNO_3 und $NaClO_3$, das reguläre $(NH_4)NO_3$ u. s. w., wirklich unter veränderten Umständen (höhere Temperatur, übersättigte Lösung) dargestellt sind, während jedoch bei weitem die meisten dieser labilen Formen nur in isomorphen Mischungen auftreten können.

Denken wir uns also ein Salz, z. B. das KNO_3 mit seiner einen stabilen und seinen 7 labilen Formen, so haben wir in allen eine chemische Verbindung, deren einfache Formel KNO_3 ist und welche wahrscheinlich (wie sich, wenn es unzersetzt zu verflüchtigen wäre, durch die

Dampfdichte zeigen würde) auch diese einfache Formel als Gasmolekül hat. Beim Übergang in den festen Zustand werden diese Gasmoleküle auf höchst mannigfaltige Weise polymerisiert, es entstehen verschiedene Kombinationen der Gasmoleküle, welche die elementaren Krystallpartikel (die Krystallmoleküle) bilden. Diese Polymerisation ist natürlich nicht bloss was die Anzahl, sondern auch was die Anordnung der Gasmoleküle betrifft, sehr verschieden.[1]) Dass diese verschiedenen Kombinationen nicht, wie gewöhnlich angenommen, nur einige wenige Fälle darstellen, sondern im Gegenteil auf sehr zahlreiche Weise modifiziert auftreten, beweist eben die grosse Zahl der labilen Modifikationen, welche die Zahl der künstlich dargestellten Modifikation um vieles übersteigen. — Da die verschiedenen Arten der Polymerisation einen sehr starken Einfluss auf die Krystallform ausüben, so dass der Einfluss der Zusammensetzung der Gasmoleküle aus den Atomen hierdurch oft ganz verdeckt wird, so zeigt es sich, wie wenig Wert Vergleichungen der Krystalle der reinen Substanzen haben. Wenn uns ein Prisma von KNO_3, ein Rhomboëder von $NaNO_3$, eine Tafel von $KClO_3$ und ein Würfel von $NaClO_3$ vorgelegt werden, als vier Substanzen, deren Zusammensetzung unbekannt ist, würde niemand auf den Gedanken kommen, dass hier vier chemisch analoge Körper vorliegen. Dass dies aber der Fall ist, wird sofort unzweideutig durch das Zusammenkrystallisieren bewiesen.

Nur bei den verhältnismässig seltenen Fällen von direkter Isomorphie, wie zwischen $ZnSO_4 + 7$ aq. und $MgSO_4 + 7$ aq., zwischen zwei Alaunen u. s. w., wo die fast absolute Formengleichheit sich mit der Eigenschaft des innigen Mischens zu ganz ähnlichen Krystallen vereinigt, hat man wahrscheinlich Sicherheit, dass beiden Körpern ein gleicher Grad von Polymerisation zukommt. Die Polymerisation verhindert uns also hier nicht, die analoge chemische Konstitution zu erkennen. Die analoge Zusammensetzung der Gasmoleküle aus den Atomen spricht sich deutlich in ähnlichen Formen aus. Die Art und Weise, wie die Gasmoleküle zu Krystallmolekülen vereinigt sind, ist uns hier Nebensache, weil sie bei beiden Formen eine ähnliche sein wird.

Derartige Fälle von direktem Isomorphismus sind jedoch verhältnismässig selten und leicht aufzuzählen; ihre Anzahl wird ausserdem wahrscheinlich kaum nennenswert vermehrt werden. Fälle, wie die von Mitscherlich entdeckte Isomorphie der Permanganate und der Perchlorate, werden kaum mehr vorkommen, mit anderen Worten: die Rolle

[1]) Lehmann unterscheidet physikalisch polymere und physikalisch metamere Substanzen, je nachdem der Unterschied in der Anzahl oder in der Anordnung der Moleküle seine Ursache hat.

des direkten Isomorphismus ist so gut wie ausgespielt, wenigstens was ihren Nutzen für die Chemie betrifft. Ich spreche hier selbstverständlich nur vom echten Isomorphismus und nicht von den noch immer auftauchenden Fällen, wo Isomorphie und Morphotropie — zwei ganz verschiedene Erscheinungen — verwechselt werden durch den ausschliesslichen Vergleich der beiden einfachen Salze, oder, was noch schlimmer ist, dadurch, dass man mittels arithmetischer Änderungen in den Axenverhältnissen die beiden Formen zum Übereinstimmen zu bringen versucht.

Im Gegensatz zum direkten Isomorphismus wird jedoch der Isodimorphismus nach meiner Ansicht in Zukunft grosse Bedeutung erlangen. Die Rhomboëder des $NaNO_3$ und die rhombischen Tafeln des $AgNO_3$ würden uns durch die Vergleichung ihrer Formen (sie als zwei unbekannte Körper vorausgesetzt) niemals zu dem Schluss der gleichen chemischen Zusammensetzung führen. Die Fähigkeit des $NaNO_3$, sich innig mit $AgNO_3$ zu ganz homogenen Rhomboëdern zu mischen, zeigt dies dagegen sofort durch ein einfaches Experiment. Dasselbe ist der Fall zwischen den Würfeln des $NaClO_3$ und den quadratischen Prismen des $AgClO_3$. Wenn wir schliesslich noch durch einen einfachen Versuch das Zusammenkrystallisieren von $NaNO_3$ und $NaClO_3$ nachweisen, so haben wir mit einer genügenden Sicherheit die Ähnlichkeit der Zusammensetzung der vier Körper bewiesen: allen vier kommt eine ähnliche Formel $\overset{I}{R}\overset{V}{Q}O_3$ zu.

Durch den Isodimorphismus können wir uns also befreien von dem den wirklichen Sachverhalt verhüllenden Einfluss der verschiedenen Art und Weise der Polymerisation und zur Einsicht in die Zusammensetzung der Gasmoleküle aus den Atomen gelangen.

Erweitert zu dem Begriffe des Isodimorphismus, kann die ursprünglich immer direkt aufgefasste Isomorphie, welcher Berzelius bekanntlich so grossen Wert beilegte für Atomgewichtsbestimmungen, Feststellung der Valenzen neuer Elemente und der chemischen Formeln neuer Verbindungen, u. s. w., welche jedoch, — wie wir jetzt nach 70 Jahren zahlreicher krystallographischer Forschungen wissen — durch ihr Beschränktsein auf einige wenige Fälle, der Chemie wenig Dienste mehr zu leisten verspricht, sehr grossen Nutzen haben, indem sie uns ein weites Feld des dankbarsten Forschens öffnet. Die von Mallard gemachte interessante und ganz unerwartete Entdeckung des Isodimorphismus der Chlorate und Nitrate liefert uns ein Beispiel, wie fruchtbringend isodimorphe Forschungen sein können: sie ermöglicht uns sofort die wichtigen chemischen Schlussfolgerungen, dass Chlorsäure und Salpetersäure analoge Säuren sind, dass Cl und N hier beide als pentavalente Metalloïde auftreten, u. s. w. — Ein anderes Beispiel giebt uns die Isodimorphie der

meisten Silbersalze mit den Alkalisalzen; denn gesetzt, dass das Silber ein noch unbekanntes Metall wäre, so würde uns die Bildung von Mischkrystallen mit den meisten Natriumsalzen (z. B. die Chloratwürfel und die Nitratrhomboëder) sofort den Beweis liefern, dass wir es hier mit einem univalenten Metall, welches in die Gruppe der Alkalimetalle gehört, zu thun haben.

Ein Beispiel, wo auch isodimorphe Untersuchungen wahrscheinlich zur raschen Entscheidung führen können, ist folgendes. Beryllium und Cadmium gehören jetzt bekanntlich in die Zinkgruppe. Während aber die meisten Metalle dieser Gruppe, *Mg, Zn, Fe, Ni, Co, Mn*, auffallend ähnliche Zusammensetzung der Salze und oft direkte Isomorphie aufweisen, ist das Cadmium in fast allen seinen Salzen etwas abweichend. Doch genügt wahrscheinlich ein einfacher Versuch des Zusammenkrystallisierens, um die Zusammengehörigkeit in eine Gruppe mit *Zn* oder *Mg* zu zeigen.

Dasselbe Verhalten zeigt vermutlich Beryllium. Bekanntlich ist ein jahrelanger Streit geführt worden, ob dieses Metall zwei- oder dreiwertig sei, bis man schliesslich durch die entscheidende Dampfdichtebestimmung des Chlorberylliums von Nilson und Petterson zu der ersten Ansicht gekommen ist. Obwohl auch Beryllium in seinen meisten Salzen ein Abweichen von den Metallen der Zinkgruppe zeigt, würde ein einfaches Zusammenkrystallisieren vermutlich die Isodimorphie der *Be*- und *Zn*-Salze, und also die Gleichwertigkeit beider Metalle bewiesen haben. Von dem direkten Isomorphismus haben wir hier nicht den geringsten Nutzen, weil er sich hier nirgends zeigt.

Auch bei anderen natürlichen Gruppen von Elementen kommen einzelne Glieder vor, die in mehrfacher Beziehung von den übrigen abweichend sind. Es wird vielleicht der Isodimorphie vorbehalten sein, ihre Zusammengehörigkeit zur Hauptgruppe festzustellen.

Ich will bei dieser Gelegenheit noch erwähnen, dass man bei dergleichen Untersuchungen ziemlich unabhängig ist von dem Unterschied im Krystallwassergehalt der einzelnen Salze. Kupfervitriol (triklin) krystallisiert mit 5 Mol. H_2O, Eisenvitriol (monoklin) und Zinkvitriol (rhombisch) mit 7 H_2O. Lässt man jeden der zwei letzten Vitriole mit Kupfervitriol zusammenkrystallisieren, so entstehen Mischkrystalle von Zink- (resp. Eisen-) und Kupfervitriol, worin jedoch das letztere als $CuSO_4 + 7$ aq. auftritt. Dieses Salz, welches stabil nicht vorkommt,[1]) tritt also in isomorphen

[1]) Wenigstens nicht unter normalen Umständen. Lecoq de Boisbaudran hat die Verbindung jedoch dargestellt, indem er in eine übersättigte Kupfervitriollösung Krystalle von Eisenvitriol brachte, es krystallisierte dann das $CuSO_4 + 7$ aq. gerade wie dieses monoklin aus.

Mischungen labil auf, und zwar labil rhombisch im Zinkvitriol und labil monoklin im Eisenvitriol. — Es genügt aber dieses Auftreten in den beiden anderen Sulfaten, um das Kupfer sicher in die Zink-Eisengruppe zu stellen. Ähnliches kann bei den Sulfaten von Beryllium ($BeSO_4 + 4$ aq.), von Cadmium ($CdSO_4 + 2^2/_3$ aq.) und von Zink ($ZnSO_4 + 7$ aq.) vorkommen. — Es bietet uns also der Unterschied im Krystallwassergehalt oft kein Hindernis zu isodimorphen Untersuchungen.[1])

Dieses Studium der labilen Modifikationen in den Mischkrystallen hat den grossen Vorzug vor demjenigen der stabilen, wie sie uns in den reinen Salzen dargeboten werden, dass bei diesen letzteren nicht bloss, wie gesagt, die echte Isomorphie selten rein auftritt, sondern dass sie uns oft im Stiche lässt, wo wir sie ohne Zweifel erwartet haben. Ich brauche nur auf die folgenden Fälle zu verweisen: Ammonium und Kalium werden gewöhnlich als sich gegenseitig ausgezeichnet vertretend betrachtet, und wirklich ist dies auch bei den Chloriden, den Sulfaten und fast allen Doppelsalzen der Fall; bei den Nitraten treten dagegen abweichende Formen auf. Lithium und Natrium sind fast immer isomorph, z. B. in den Chloriden, den Sulfaten, den Nitraten; die Chlorate bilden jedoch ein Beispiel, dass auch sie einen verschiedenen Grad von Polymerisation besitzen und deshalb, wie wir sahen, in ganz abweichender Form auftreten können. Noch auffallender zeigen sich Kalium, Rubidium und Cäsium, welche fast ausnahmslos die schönsten Beispiele von direkter Isomorphie in ihren Salzen geben. Die von Calderon[2]) eingehend untersuchten Platojodonitrite dieser Metalle geben jedoch das ganz unerwartete Resultat:

[1]) Bekanntlich haben die Metalle, deren einfache Salze nur isodimorph auftreten, oft direkt isomorphe Doppelsalze, wie *K* und *Na* in den Alaunen, *Cd* und *Zn* in den Doppelsulfaten mit K_2SO_4 etc. Obwohl dies im allgemeinen ein sehr empfehlenswertes Mittel zur Untersuchung der Valenzen und der Zugehörigkeit zu einer der bestehenden Gruppen ist, so ist vielleicht dies Verfahren nicht immer ohne Gefahr, denn je komplizierter die Verbindungen werden, desto weniger sicher werden die Schlüsse auf direkte Isomorphie der darin auftretenden Elemente. So werden z. B. in den komplizierten Silicaten oft isomorphe Vertretungen von $\overset{II}{Ca}$ durch $\overset{I}{Na_2}$, wie bei den monoklinen Zeoliten Natrolith und Skolezit oder wie bei den triklinen Feldspaten Albit und Anorthit, gefunden. Ich glaube, dass es deshalb ratsam ist, sich mehr auf die einfachen Salze zu beschränken, da der Schluss der chemischen Analogie einzelner Elemente aus der Isodimorphie zweier einfachen Salze mir sicherer vorkommt, als ein solcher aus der direkten Isomorphie zweier Doppelsalze. Dass aber auch Fälle vorkommen, wo sogar Doppelsalze uns in dieser Hinsicht im Stiche lassen, zeigt das weiter unten angegebene Beispiel der *K*, *Rb* und *Cs*-Platojodonitrite.

[2]) Zeitschr. f. Krystallogr. **4**, 492.

$K_2 . NO_4 J_2 . Pt + 2\,aq.$ quadratisch,
$Rb_2 . NO_4 J_2 . Pt + 2\,aq.$ triklin,
$Cs_2 . NO_4 J_2 . Pt + 2\,aq.$ monoklin.

Die drei Salze, obwohl auffallende Formähnlichkeit (morphotrope Beziehungen) aufweisend, sind durchaus nicht isomorph, sondern wahrscheinlich nur isodimorph, was um so mehr auffällt, als wir es hier mit einem ziemlich komplizierten Doppelsalz zu thun haben, und wir also um so mehr direkte Isomorphie erwarten könnten.

Ich will noch bemerken, dass man die Fälle von Isodimorphismus unterscheiden kann in solche, wo die labile und stabile Modifikation grosse Formähnlichkeit aufweisen, z. B. wie in dem eben erwähnten Beispiel, weiter bei $BeSO_4 + 4\,aq.$ und $BeSeO_4 + 4\,aq.$ und den von Topsoë untersuchten und von mir schon früher zitierten[1]) substituierten Ammoniumchloroplatinaten u. s. w., und solche, wo diese Ähnlichkeit in der Form nicht besteht, oder, was eigentlich dasselbe ist, nur forciert hervorzubringen ist, wie bei KNO_3 und $(NH_4)NO_3$, bei K_2SO_4 und Na_2SO_4 u. s. w.

Obwohl dieser Unterschied wirklich besteht, hat er doch praktisch wenig Wert; wir müssen in beiden Fällen immer zu der Bereitung der Mischkrystalle übergehen, und erst der Nachweis, dass diese wirklich existieren, giebt Berechtigung zu der Annahme der ähnlichen Zusammensetzung. Die grössere oder geringere Ähnlichkeit in der Form der reinen Salze wahrzunehmen, ist zwar oft interessant, giebt uns aber nie zuverlässige chemische Resultate. Erst das Studium der Mischung kann uns vorwärts bringen.

Dies Studium soll aber immer mit der äussersten Vorsicht und immer an tadellos homogenen Krystallen stattfinden. Eine fortwährende Benutzung des Mikroskops in Verbindung mit optischen Studien und mikrochemischen Reaktionen ist hierbei unbedingt notwendig, da sonst durch rücksichtsloses Analysieren von nicht homogenen Körpern die sonderbarsten Schlussfolgerungen gezogen werden können.

Abgesehen von den Fehlern, welche durch nicht genügend scharfe Analysiermethoden und durch Mutterlaugeeinschlüsse veranlasst werden, ist als Hauptmangel noch besonders die Verwechslung von Isomorphie und Morphotropie hervorzuheben. Zwei isomorphe Körper mischen sich immer direkt, zwei morphotrope niemals; alle können jedoch die Eigenschaft des parallel orientierten Umwachsens zeigen. Auf diese bei gemeinschaftlicher Krystallisation häufig auftretende Eigenschaft ist besonders

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 557.

aufmerksam zu machen, nicht etwa, weil sie nützlich ist, sondern im Gegenteil, weil sie sehr schädlich wirkt: ein hexagonaler Krystall kann z. B. in der Lösung eines rhombischen, jedoch pseudohexagonalen Körpers direkt fortwachsen, sodass alle Flächen beider Krystalle parallel sind: der optisch einaxige Kern bekommt also eine parallel orientierte Hülle eines optisch zweiaxigen Körpers. Das Ganze bildet einen scheinbar homogenen Krystall, was bei der Analyse durch den Nachweis zwischen den beiden Extremen gelegenen Zusammensetzungen zu dem Trugschluss der direkten Isomorphie beider Körper Veranlassung giebt. Untersucht man aber den Krystall optisch, so zeigt sich sofort in polarisiertem Lichte die Inhomogenität, und zerbricht man ihn zu Fragmenten, so kann man durch ihre Fraktionierung in Jodmethylen die beiden Bestandteile, welche wohl immer ein verschiedenes spezifisches Gewicht haben werden, trennen.

Dies Beispiel beweist uns, wie wenig Wert die oft als Mittel zum Nachweis der Isomorphie so hoch gerühmten parallelen Umwachsungen oder Orientierungen haben, welche durch das immer angeführte Beispiel der Umwachsung von $NaNO_3$ um Kalkspat zu einer durchaus unberechtigten Bedeutung gekommen sind. Das Phänomen ist nicht beschränkt auf isomorphe[1]), sondern erstreckt sich — wie gesagt — auch auf morphotrope Körper, ja sogar auf chemisch ganz abweichende Körper, wie es den mikroskopierenden Petrographen schon längst bekannt ist.

Wir können also derartige Umwachsungen antreffen 1) bei isomorphen Körpern: violettem Chromalaun und farblosem Kalialaun; 2) bei morphotropen Körpern: rhombischem K_2SO_4 und hexagonalem $KNaSO_4$, rhombischem Hypersthen und monoklinem Augit, monoklinem Orthoklas und triklinem Plagioklas; 3) bei Körpern, die weder isomorph, noch morphotrop sind: Quarz und Feldspat (im Schriftgranit), Rutil und Eisenglanz, Staurolit und Disthen, u. s. w.

Die ganze Erscheinung hat also nicht den geringsten Wert für chemische Schlussfolgerungen. Es ist weiter nichts als ein Influenzieren auf die Richtung bei der Ausscheidung aus dem flüssigen in den festen Zustand und sehr gut vergleichbar dem sich parallel Orientieren von Eisenstäbchen in der Nähe eines starken Magnetes.[2])

[1]) Der oft gebrauchte Ausdruck „isomorphe Überwachsungen" ist daher sehr unzutreffend; der von „paralleler Umwachsung" oder „parallele Orientierung" ist viel besser.

[2]) Ebenso verwerflich ist nach meiner Ansicht die Entscheidung über Isomorphismus mittelst Krystallisation aus übersättigten Lösungen. Diese immerhin höchst interessante Erscheinung ist noch viel zu wenig studiert, um zu chemischen Schlüssen zu berechtigen.

Anstatt die Erscheinung künstlich hervorzurufen, thut man nach meiner Ansicht besser, sie soviel wie möglich zu vermeiden, damit immer nur ganz homogene Produkte zur Untersuchung gelangen. Am besten erreicht man dies, indem man mit verhältnismässig grossen Lösungsquantitäten arbeitet, und nur die zuerst ausgeschiedenen Krystalle untersucht. Je mehr Krystalle sich abscheiden, um so stärker ändert sich die Zusammensetzung der Lösung, und um so grösser wird die Gefahr der Entstehung inhomogener Produkte.

Weiter ist absolut nötig zum detaillierten Studium der krystallinischen Mischungen die genaue Kenntnis aller Komplikationen, die hierbei auftreten können. Ausser den beiden einfachen Fällen der vollkommenen Mischung in allen Verhältnissen und des absoluten Mangels an Mischung existieren in der Natur noch allerlei Übergänge, als: Lücken in der Mischungsreihe, Doppelsalzbildung u. s. w., so dass man sich durchaus hüten soll, aus einem Mischversuch über die An- oder Abwesenheit des Isomorphismus zu entscheiden. Immer soll die ganze Mischungsreihe zwischen den beiden Körpern studiert werden, damit kein einziges Krystallisationsprodukt übersehen wird. Sehr leicht erreicht man dies durch Darstellen einer nicht zu geringen Anzahl (meistens genügen 9) verschieden gemischter Lösungen. Es hat dies mittels Mischen der konzentrierten Lösungen leicht anzuwendende Mittel ausser dem Vorteil, dass man alle Produkte erhält und somit zu einer richtigen Einsicht in die Mischungserscheinungen kommt, noch den besonderen Vorzug, dass die Möglichkeit, gute Mischkrystalle zu erhalten, viel grösser ist, als dass man — wie gewöhnlich geschieht — nur mit einer Lösung arbeitet: fast immer trifft man in einer der 9 Lösungen ein paar ganz tadellose Krystalle. Dies ist wegen Zeitersparnis sehr wesentlich, besonders wenn man die spezifischen Gewichte der Mischkrystalle bestimmt, wozu man absolut einschlussfreie Krystalle braucht, deren man unter hundert ausgeschiedenen oft kaum einen einzigen brauchbaren antrifft.

Ich habe die verschiedenen Fälle, welche bei der Mischung auftreten können, hier unten übersichtlich zusammengestellt:

1) Echter Isomorphismus mit kompletter Mischungsreihe, wie zwischen $MgSO_4 + 7\,aq.$ und $ZnSO_4 + 7\,aq.$ Die beiden Salze mischen sich in jedem Verhältnis.

2) Echter Isomorphismus, jedoch mit einer kleineren oder grösseren Lücke in der Mischungsreihe. Die beiden Körper können sich also wegen geringer Abweichungen in den Krystallwinkeln oder im Molekularvolumen nur im beschränkten Masse mischen, wie bei KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$, bei $BaCl_2 + 2\,aq$ und $SrCl_2 + 2\,aq.$

Isodimorphismus. Hierbei tritt wohl immer eine Lücke in der Mischungsreihe auf. In praktischer Hinsicht mag besonders auf die folgenden drei Fälle verwiesen werden:

3) Beide Körper haben ganz verschiedene Form und mischen sich in beträchtlichen Quantitäten, so dass die Erkennung dieses Falles als Isodimorphie sehr leicht ist, wie bei $MgSO_4 + 7$ aq. und $FeSO_4 + 7$ aq., bei $NaClO_3$ und $AgClO_3$; bei all diesen ist die Lücke verhältnismässig nicht sehr gross.

4) Beide Körper sehen einander sehr ähnlich, z. B. $BeSO_4 + 4$ aq. und $BeSeO_4 + 4$ aq. Nur die genaue optische Untersuchung zeigt den Unterschied beider morphotroper Körper. Dieser Fall ist leicht mit Fäll 2) zu verwechseln, wenn man nicht optisch arbeitet.

5) Beide Körper mischen sich nur in ganz geringen Mengen, so dass von einer quantitativen Bestimmung keine Rede sein kann, sondern nur mittels mikrochemischer Reaktionen an einschlussfreien Fragmenten die oft spurenweise auftretende zweite Substanz nachzuweisen ist, wie bei KNO_3, $NaNO_3$, bei $KClO_3$, $NaClO_3$. Die Lücke ist hier also sehr bedeutend (oft über 99%).

Noch komplizierter wird die Sache, wenn ausserdem noch Doppelsalzbildung auftritt, wie bei der

6) Isodimorphie mit Doppelsalzbildung: In der Mitte der Reihe tritt ein isoliert stehendes Doppelsalz (also eine chemische Verbindung beider Körper) auf, das sich nicht mit einem der einfachen Salze mischt.[1]) Diese mischen sich aber meistens ausserdem noch in sehr geringem Verhältnis, was gewöhnlich nur mikrochemisch nachzuweisen ist. Ein sehr oft vorkommender Fall, wie bei KNO_3, $AgNO_3$, bei $KClO_3$, $AgClO_3$, bei K_2SO_4, Na_2SO_4, bei $CaCO_3$, $MgCO_3$ (Dolomite), bei $CaSiO_3$, $MgSiO_3$ (Pyroxene), bei FeS_2, $FeAs_2$ (Arsenkiese) u. s. w. Die Kenntnis dieses Falles ist deshalb sehr wichtig, weil man, besonders wenn, wie oft vorkommt, das Doppelsalz einem der beiden einfachen Salze sehr ähnlich sieht (mit anderen Worten, wenn Morphotropie auftritt), diese komplizierte Erscheinung leicht für den Fall von einfachem Isomorphismus hält.

7) Die Salze mischen sich nicht, sondern bilden nur ein Doppelsalz. Hier ist also weder von Isomorphie noch von Isodimorphie die Rede. Doch kann es vorkommen, dass, wenn auch hier das Doppelsalz zu einem der einfachen Salze morphotropische Beziehungen aufweist, man zur Erklärung des direkten Isomorphismus greift. Als wirklich

[1]) Obwohl theoretisch die Bildung mehrerer Doppelsalze nach einfachen Verhältnissen möglich erscheint, ist jedoch meistens nur ein solches vorhanden.

vorgekommenen Fall verweise ich noch auf die von Heusser[1]) für isomorph gehaltenen Baryum- und Kupferformiate, welche nach Friedländer[2]) nur ein Doppelsalz und keine Mischungen bilden.

8) Die Salze mischen sich nicht und bilden kein Doppelsalz: aus der Lösung krystallisieren also beide Salze immer chemisch rein aus. Obwohl hier nicht im entferntesten an Isomorphie zu denken ist, kommt doch der Fall vor, dass, wenn beide Salze entweder einander ähnlich sehen, oder die Axenverhältnisse aufeinander zurückzuführen sind, man sie doch für isomorph erklärt. Lehrreich ist das Beispiel von $BaCl_2 + 2\,aq.$ und $CuCl_2 + 2\,aq.$, welche man grund dessen, dass ihre Axen a sich wie 3:2 und ihre Axen c sich wie 3:4 verhalten, für isomorph erklärt hat,[3]) bis Friedländer[4]) die absolute Unfähigkeit des Mischens zeigte.

Erst durch die Kenntnis aller dieser oft komplizierten Fälle kann man sich vor übereilten Schlüssen hüten, und dadurch erst die kostbare Eigenschaft des Mischens zweier krystallisierender Körper zu ihrem Rechte kommen und fruchttragend wirken lassen.

Man könnte den Einwand erheben, dass die oft vorkommende Erscheinung, dass sich zwei Körper nur in geringen Quantitäten (ja sogar oft nur spurenhaft) mischen, einer nützlichen Anwendung des Mischungsstudiums bei Untersuchung von noch unbekannten Körpern sehr im Wege steht. Dem steht aber gegenüber, dass man bei derartigen Untersuchungen gewöhnlich eine sehr reiche Wahl hat, und durch Mischungsversuche mit anderen Körpern eine leichte und sichere Kontrolle ausüben kann. Wäre z. B. das Natrium ein neuentdecktes Metall, so könnte, wenn man vielleicht bei Mischversuchen seines Nitrats oder Chlorats mit dem des Kaliums noch einigermassen zweifeln könnte, jedenfalls durch Mischung mit denen des Silbers sofort das Natrium als univalentes und in die Alkaligruppe gehörendes Metall erkannt werden.

Ich will beiläufig darauf aufmerksam machen, wie die in den vorher angegebenen acht Fällen stufenweise Abnahme der Mischfähigkeit zweier Körper auch Hand in Hand geht mit einer Abnahme der chemischen Analogie. Leider sind die verschiedenen Stufen nicht scharf begrenzt, sondern gehen allmählich ineinander über. Als Versuch, die Abnahme der chemischen Analogie auszudrücken, könnte vielleicht fol-

---

[1]) Pogg. Ann. 83, 37. [2]) Zeitschr. f. Krystallogr. 3, 180.

[3]) Das Verfahren ist wiederum recht charakteristisch für das Forcieren zweier Formen, wenn sie zufällig nur einigermassen chemische Ähnlichkeit zeigen. Hätte man zwei unbekannte Körper gehabt, so würde man nie die dünnen Tafeln des einen mit den Nadeln des andern verglichen haben. [4]) l. c. S. 182.

gende Einteilung, erläutert durch Beispiele von Metallen in Bezug auf ihre einfachen Salze, dienen:

1) Die grösste chemische Analogie ist wohl die, wo immer eine direkte isomorphe Mischung stattfindet. Rein kommt dieser Typus selten vor, wie bei *Mg* und *Zn*, bei *Ca*, *Sr*, *Ba* und *Pb* u. s. w.

2) Die Isodimorphie ist eine zweite Stufe oder ein Typus, welcher rein wahrscheinlich durch *Na* und *Ag* vertreten wird. Sie zeigt aber mit der vorigen alle möglichen Übergänge, indem Metalle bald isomorph, bald isodimorph auftreten, wie *Fe* und *Zn* (isomorph in den Karbonaten, isodimorph in den Sulfaten), *K* und NH_4 (isomorph in den Sulfaten, Chloriden und Phosphaten, isodimorph in den Nitraten).

Das dritte Moment in der Einteilung bildet die Doppelsalzbildung.

3) Sobald diese noch mit einer geringen isodimorphen Mischung an den beiden Extremen zusammengeht, besteht noch einige chemische Analogie, wie bei *K* und *Ag* (Nitrate und Chlorate), bei *Ca* und *Mg* (in den Karbonaten). Übergänge zwischen 2) und 3) kommen auch vor, wie bei *K* und *Na*, welche in den Nitraten und Chloraten isodimorph ohne und in den Sulfaten isodimorph mit Doppelsalzbildung sind.

4) Wo nur reine Doppelsalzbildung auftritt, wie zwischen *Ba* und *Cu* in den Formiaten, ist eigentlich von Mischung, also von Isomorphie und chemischer Analogie keine Rede mehr. Ebensowenig wenn die beiden Körper immer chemisch rein aus ihrer gemeinschaftlichen Lösung auskrystallisiren.

Im Vorhergehenden habe ich schon auf die grosse Bedeutung des Isodimorphismus für die Chemie hingewiesen. Es fehlt leider noch immer eine Einteilung der chemischen Verbindungen auf Grundlage des Isodimorphismus (resp. des Isopolymorphismus). Wie fruchtbar diese sein kann, hat die Einteilung der Mineralien in isodimorphe Gruppen, wie sie so meisterhaft von Groth[1]) ausgeführt worden ist, gezeigt. Abgesehen von einer vorher ungeahnten Einfachheit und Übersichtlichkeit wird noch der grosse Vorteil erreicht, dass dem Studium jetzt feste Ziele gestellt werden und zur Lösung deutlich formulierter Probleme geschritten werden kann, was gegen die frühere planlose Beschreibung allerlei unzusammenhängender Einzelheiten der Form und anderer Eigenschaften jedenfalls ein bedeutender Fortschritt ist.

Zu einer ähnlichen Einteilung ist die Chemie aber bedeutend günstiger gestellt als die Mineralogie, weil wir erstens die Körper alle chemisch rein, und zweitens nach Belieben alle Mischungen, welche

[1]) Tabellarische Übersicht der Mineralien.

existenzfähig sind, darstellen können. Die Resultate werden also viel unzweideutiger und mehr direkt fruchtbringend sein. Selbstverständlich wird ein derartiges Studium der Isodimorphie nur Nutzen bringen können, wenn man wirklich die Mischungserscheinungen untersucht und keine Resultate aus der Formenähnlichkeit ableitet.

Die alte Ansicht von Berzelius, dass die Isomorphie für die Chemie von der grössten Bedeutung ist, bleibt immer richtig, wenn sie nur auf die Fähigkeit des Mischens beschränkt bleibt und also erweitert wird zu dem Begriffe des Isodimorphismus.

Nicht genug kann davor gewarnt werden, dass man das Studium der Isomorphie nicht ausschliesslich zu einem Studium der Krystallformen macht. Richtiger Isomorphismus geht zwar, soweit unsere Erfahrungen sich erstrecken, immer mit einer so streng als möglichen Analogie der Krystallformen zusammen (Krystallsystem, Krystallwinkel, äusserer Habitus, ja sogar die Grade der Hemiëdrie sind immer dieselben[1]) und sobald Abweichungen auftreten, können wir sofort den Verdacht haben, dass kein direkter Isomorphismus besteht. Umgekehrt jedoch treten Formanalogien sehr oft auf bei Körpern, die sich nicht direkt mischen, z. B. bei den sogenannten morphotropen, d. h. bei solchen, welche ausser der Formanalogie noch einen mehr oder weniger grossen chemischen Zusammenhang haben, wie z. B. zwischen Doppelsalz und einfachem Salz, zwischen zwei dimorphen (also verschieden polymerisierten) Körpern, zwischen Salzen, die im Krystallwassergehalt voneinander abweichen, u. s. w. Diese alle können krystallographisch oft täuschend ähnlich sein, während die optische Untersuchung oft Unterschiede im Krystallsystem, oder bezüglich der Ätzfiguren, in dem Grade von Hemiëdrie zeigt. Morphotropie und Isomorphie sind also rein krystallographisch oft nicht zu unterscheiden, und die wichtige Frage, ob nur chemischer Zusammenhang oder wirkliche chemische Analogie vorliegt, ist nicht durch Krystallmessungen zu entscheiden. Dazu kommt noch die Komplikation, dass Morphotropie und Isomorphie oft zusammen auftreten können, wie bei zwei isodimorphen Körpern oder bei Doppelsalzbildung. Nur das Studium der Mischungserscheinungen bringt uns hier Licht.

So vielversprechend Isomorphie und besonders Isodimorphie für die

[1]) Die Ähnlichkeit erstreckt sich jedoch nicht auf die optische Orientierung; die optische Axenebene kann bei echt isomorphen Körpern ganz verschieden sein, sie kann sich sogar innerhalb der Mischungsreihe (wie aus den Beobachtungen Wyrouboffs bei Kaliumammoniumsulfat hervorgeht) sehr stark (obwohl immer kontinuierlich) ändern.

Chemie erscheinen, so wenig direkten Nutzen verspricht das Studium der Morphotropie. Die genauesten und zahlreichsten Krystallmessungen bringen uns in chemischer Beziehung nicht weiter, so lange wir kein Mittel haben, die verschiedenen Arten von Verkettung der Gasmoleküle zu Krystallmolekülen zu erforschen, und zu einem derartigen Einblick in den komplizierten Molekularbau der festen Körper ist vorläufig noch nicht die geringste Aussicht. Alle Schlüsse, aus sogenannten „morphotropischen Beziehungen" gezogen, erheben sich nicht über den Charakter reiner Spekulationen, und sind deshalb oft mehr gefährlich als nützlich.[1]) Dazu kommt noch der unheilvolle Umstand, dass man sich nicht beschränkt auf die Fälle von wirklicher Morphotropie, wobei man auffallende und ungezwungene Formenähnlichkeit antrifft, sondern rücksichtslos allerlei Formen mit einander zur Übereinstimmung bringt, die nicht nur im Habitus, sondern auch in den Krystallwinkeln die grössten Kontraste zeigen, wie bei KNO_3 und $AgNO_3$, bei K_2SO_4 und Na_2SO_4 u. s. w.; es sind diese Körper weder isomorph noch morphotrop. Das Verfahren muss, wie sich bei einigem Nachdenken ergiebt, natürlich immer gelingen; aber auch sofort ist es ersichtlich, dass dieses Strecken auf dem krystallographischen Prokrustesbett nicht den geringsten wissenschaftlichen Wert hat.

Durch dergleichen Spielerei mit Zahlen ist die in ihrem Anfange so vielversprechende Isomorphie fast völlig in Misskredit gekommen. Erst durch ihre Befreiung aus dem Labyrinth der Formanalogien und ihr Zurückbringen auf den sicheren Pfad des vorsichtigen Studiums der Mischungserscheinungen kann ihr geholfen werden. Wünschenswert wäre es, nach meiner Ansicht, erstens, in den verschiedenen Fällen die wahrscheinlich direkten Nutzen versprechende Isomorphie von der (wenigstens vorläufig) unfruchtbaren Morphotropie zu säubern, und zweitens, das vielleicht häufige Auftreten der Isodimorphie in den chemischen Körpern systematisch zu erforschen.

[1]) Ich spreche hier natürlich nicht von Rückschlüssen, wie sie oft gemacht werden, in der Weise, dass man, wenn die Analyse die chemische Ähnlichkeit nachgewiesen hat, auch nachher krystallographischen Ähnlichkeiten nachspürt und mit einigem Geschick bald einige findet. Derartige Schlüsse sind leicht zu machen und bleiben — obwohl meistens falsch — ziemlich unschuldig. Chemische Schlüsse aus der Formanalogie zweier unbekannten Körper sind dagegen ganz unerlaubt.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Amalgame.

Von

M. Le Blanc.

(Mit 3 Textfiguren.)

Vor ungefähr zwanzig Jahren wurde eine ganze Reihe von Arbeiten verschiedener Forscher veröffentlicht, die über das sogenannte Ammoniumamalgam handelten und besonders die Beantwortung der Frage anstrebten, ob dies Amalgam nur ein mechanisches Gemisch von Quecksilber, Wasserstoff und Ammoniak, oder eine Verbindung von Quecksilber mit dem Radikal NH_4 wäre.[1]) Eine befriedigende Lösung dieser Frage ist nicht erzielt worden. Als hauptsächlichstes Argument für das Vorhandensein einer chemischen Verbindung wurde die Thatsache angeführt, dass die aus dem Ammoniumamalgam entwickelten Gase Ammoniak und Wasserstoff im Verhältnis von 2 : 1, entsprechend dem Radikal NH_4 enthielten. Jedoch ist nicht einzusehen, weshalb dies Volumverhältnis bei Nichtexistenz einer chemischen Verbindung ein anderes sein sollte. Ammoniak und Wasserstoff müssten sich ja gleichfalls in diesem Volumverhältnis bilden. Denken wir uns eine Menge Knallgas durch Seifenwasser getrieben und den Inhalt einer Anzahl von Blasen analysiert, so werden wir eine Verschiebung des Volumverhältnisses von Sauerstoff und Wasserstoff gegenüber dem des ursprünglichen Gasgemisches nicht konstatieren können. — Bemerkenswert ist nur die Thatsache, dass weder Ammoniak noch Wasserstoff im freien Zustande von Quecksilber absorbiert werden.

Ein strikter Beweis für das Bestehen des Ammoniums wäre das Gelingen der von Landolt (l. c.) angestellten Versuche gewesen, der Ammoniumamalgam auf Lösungen von $Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $FeCl_3$ einwirken liess, um zu prüfen, ob dasselbe gleich dem Natriumamalgam reduzierende Wirkungen auszuüben imstande wäre. Aus dem Fehlschlagen dieser Versuche ist nun jedoch andererseits noch durchaus nicht auf

[1]) C. A. Seely, Chem. News **21**, 265; R. Routledge, Chem. News **26**, 210; S. Pfeil und Lippmann, Zeitschr. f. Chem. 1866, 542; Wetherill, Sill. Am. J. (2) **40**, 160; Landolt, Ann. Chem. Pharm. Supplem. **6**, 346.

das Nichtbestehn des Ammoniums zu schliessen; denn es ist sehr wohl denkbar, dass dasselbe bei seiner Unbeständigkeit nicht die Kraft hat, Metalle aus ihren Verbindungen zu verdrängen, sondern dass es, sobald es seine Bindung mit Quecksilber löst, zerfällt.

Ich habe nun versucht, in diese Angelegenheit auf dem Wege der elektrischen Polarisation Klarheit zu bringen. Noch vor nicht langer Zeit wurde angenommen, dass in galvanischen Elementen sich die chemische Energie völlig in elektrische umwandle. Hieraus würde folgen, dass, da die elektrische Energie das Produkt von Elektrizitätsmenge und Spannung bildet, erstere jedoch für chemisch äquivalente Verhältnisse die gleiche ist, die Spannung der verschiedenen galvanischen Elemente der Wärmeentwicklung der in ihnen verlaufenden Reaktionen, die ja das Mass für die chemische Energie ausmacht, proportional sein müsste. Neuere Untersuchungen haben nun zwar gelehrt, dass dies Verhalten nicht allgemein ist und die Änderung der Spannung mit der Temperatur berücksichtigt werden muss, um eine entsprechende Beziehung zu finden; dennoch bieten die Reaktionswärmen immerhin einen ungefähren Anhaltspunkt für die Grösse der Spannung eines Elementes.

Es liegt nun nahe, diese Betrachtungen auf die bei Elektrolysen stattfindenden Polarisationen auszudehnen. Allerdings ist hier von vornherein anzunehmen, dass nur ein Teil der chemischen Energie in elektrische umgesetzt werden wird, da Verluste wohl unvermeidlich erscheinen; aber unter passenden und sonst gleichen Bedingungen werden, so konnte man vermuten, bei Elektrolyse verschiedener Lösungen ähnliche Umstände in Betreff der Polarisationserscheinungen sich geltend machen, und so die dabei auftretenden Spannungen sich annähernd verhalten wie die Bildungswärmen der in Lösung befindlichen Körper aus ihren Jonen.

Leite ich nun einen elektrischen Strom durch eine zwischen zwei Quecksilberelektroden befindliche Ammoniumchloridlösung, so sind zwei Fälle möglich: entweder wird das Jon NH_4, wenn es seine Elektrizität an das Quecksilber abgiebt, bestehen bleiben und sich mit dem Quecksilber vereinigen oder in Ammoniak und Wasserstoff zerfallen. Im ersteren Falle muss ich bei Messung der Polarisation eine Spannung erhalten, die der mir unbekannten Bildungswärme des Ammoniumchlorids aus $\overset{+}{N}H_4$ und $\bar{C}l$ entspricht; im zweiten Falle eine, die der Spannung gleich ist, welche die Polarisation bei Elektrolyse von Salzsäure ergiebt, da NH_3 kein Jon ist und seine Anteilnahme an Erzeugung der Polarisation deswegen nicht wesentlich in Betracht kommt. Man wird also von einem positiven Ergebnis nur dann sprechen können, falls sich

merkbare Verschiedenheiten bei diesen beiden Polarisationsvorgängen haben kontatieren lassen.

Es handelte sich nun vor allen Dingen darum, eine Methode zu finden, mittels deren sich die Spannung der Polarisation auch während des Durchganges des Primärstromes bestimmen liess, ferner das Verhalten von Metallamalgamen zu beobachten, um weitere Vergleiche anstellen zu können, und auch um über die hier obwaltenden Beziehungen zwischen chemischer und elektrischer Energie Auskunft zu erhalten.

Ich beschreibe nachstehend die Anordnung, bei der ich schliesslich stehen geblieben bin, und die ich durchaus zweckmässig gefunden habe.

Zur Erzeugung des Primärstromes wurden 8 Leclanché-Elemente benutzt. Der elektrische Strom ging vom Zink zu einem Voltameter, das aus einer umgekehrten Bürette hergestellt wurde, deren untere Öffnung mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen war. Durch denselben gingen die beiden Platinelektroden, sowie eine Röhre, durch welche die im Apparate befindliche Schwefelsäure mit Säure, welche in einem anderen Gefässe, das gehoben und gesenkt werden konnte, enthalten war, kommunizierte. Die obere Öffnung der Bürette war natürlich luftdicht verschliessbar. Empfehlenswerter ist es, die beiden Platinelektroden einschmelzen zu lassen, da bei dem immerhin kleinen Durchmesser der Bürette die Einführung dreier Röhren durch den Kork seine Schwierigkeit hat. — Der Strom wurde dann weiter zu einem Quecksilbernäpfchen geführt, in das die Spitze einer auf der einen Stimmgabelzinke befestigten und nach unten gebogenen Platinnadel abwechselnd tauchte, sobald die Stimmgabel in Thätigkeit gesetzt wurde. Diese Platinnadel war durch einen dünnen Silber- oder Platindraht — um die Schwingungen der Stimmgabel nicht zu hindern — mit einer Klemme verbunden, von der ein anderer Draht nach der einen Elektrode der zu elektrolysierenden Flüssigkeit ging, während die andere Elektrode mit der Erdleitung in Verbindung gesetzt war, gleichwie der Kohlepol der Leclanché-Elemente. Auf der anderen Zinke der Stimmgabel befand sich eine gleiche Platinnadel, von der einerseits dieselbe Leitung wie vorher nach derselben Elektrode des Elektrolyten leitete, und die andererseits ebenfalls durch ein Quecksilbernäpfchen, in das sie abwechselnd tauchte, mit dem von Ostwald[1]) beschriebenen Kompensations-Elektrometer und weiter mit einem Stromunterbrecher in Zusammenhang stand, durch dessen Schliessung der Kreis des Polarisationsstromes durch das Elektrometer, mit dem jener verbunden war und das

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 403. 1887.

zur Erde und so zur anderen Elektrode des Elektrolyten leitete, geschlossen werden konnte. Da die Einrichtung derartig war, dass bei Thätigkeit der Stimmgabel, so oft die eine Platinnadel in das Quecksilber tauchte, die andere aus demselben emporgehoben wurde, so war bald der Primärstrom geschlossen und der Polarisationsstrom unterbrochen, bald war das Umgekehrte der Fall; praktisch waren beide in fortdauernder Wirksamkeit, und unabhängig vom Primärstrome ermöglichte es der Stromunterbrecher, eine Messung des Polarisationsstromes zu jeder Zeit vorzunehmen.

Figur 1 stellt die Stimmgabel dar. Dieselbe bestand aus einem passend gebogenen Stahlstabe, welcher durch einen Messingkloben an dem Brette *A* befestigt war, das seinerseits sich auf der Grundfläche *B* fest aufgeschraubt befand. Ein Leclanché-Element setzte die Stimmgabel in Schwingungen. Sobald der Elektromagnet *J* möglichst nahe an die Biegung der Stimmgabel herangerückt wird, werden schon durch ein Element Schwingungen von mehreren Millimetern Weite bewirkt. Die Länge der gebrauchten Stimmgabel betrug ca. 30 cm. Durch Bewegung der Schraube *s*, die eine Platinspitze trug und dem auf der oberen Stimmgabelzinke befestigten Platinbleche *i* mehr oder weniger genähert werden konnte, wurde der Gang der Stimmgabel leicht reguliert. Wesentlich für die Erzeugung guter Schwingungen ist, die Spitze der Kontaktschraube *s* nicht, wie gewöhnlich, starr, sondern durch eine kleine Feder (aus einem schraubenförmig aufgewundenen Platindraht) zu bilden.

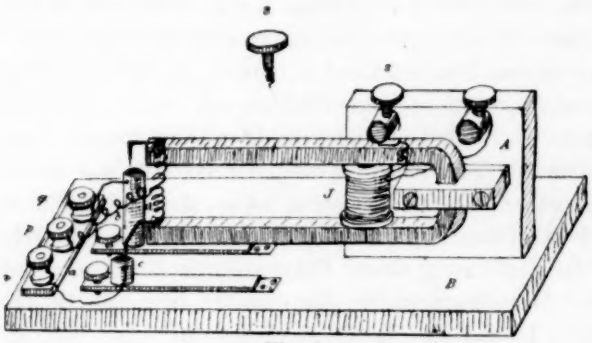


Fig. 1.

Die Schrauben *a* und *b* gestatten ein Heben und Senken der Quecksilbernäpfchen *c* und *d*. Die Verbindungen von *o*, *p* und *q* sind wohl ohne weiteres klar; *o* leitet zum Voltameter und zu *c*, *p* zu der einen Elektrode des Elektrolyten und zu beiden Platinnadeln, *q* zum Widerstandskasten und zu *d*.

Dem Elektrometer (Figur 2) ist von Herrn Prof. W. Ostwald die nebenstehende Form gegeben. Von einer isolierten Klemmschraube führt

ein Platindraht, der zum Teil mit Glas bekleidet ist, zum Quecksilber in *b*; über dem Quecksilber steht eine 10prozentige Schwefelsäure, die auch einen Teil des Kapillarrohres *c* einnimmt, dessen anderer Teil sowie ein Teil der Röhre *d* wiederum von Quecksilber ausgefüllt wird. Letzteres steht dann weiter mit einer zweiten Klemmschraube in Verbindung. Durch die Schraube *f* kann die Quecksilbersäule in der Kapillare *c* bewegt werden. Erfordernis für den Gebrauch des Elektrometers ist, dass dasselbe, sowie eine Messung vorgenommen wird, in sich geschlossen ist. Deswegen war das Elektrometer mit dem Stromunterbrecher derart verbunden, dass bei Öffnung des Polarisationsstromes das Elektrometer in sich geschlossen, bei Schliessung dieser Schluss in sich aufgehoben und das Elektrometer in den Stromkreis eingeschaltet wurde. Gemessen wurde nun wie bekannt in der Art, dass soviel Widerstand eingeschaltet wurde, bis der Quecksilberfaden sich in Ruhe befand. Tausendstel Volt konnte man noch schätzen; einem Hundert-

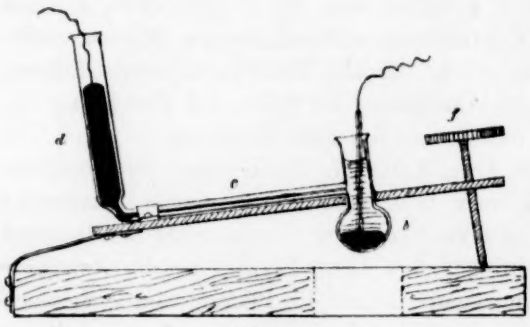


Fig. 2.

Fig. 3.

stel Volt entsprach ein Ausschlag von $3^1/_2$ Skalenteilchen. Über dem Quecksilbermeniskus war eine (hier nicht gezeichnete) Lupe angebracht, um genauer Ablesungen machen zu können.

Das Gefäss, in dem die zu untersuchenden Lösungen elektrolysiert wurden, zeigt Figur 3. Das Gefäss wurde nach jedem Versuch sorgfältigst ausgespült und getrocknet. Ungefähr 3 g Quecksilber wurden in jeden Schenkel als Elektroden gethan. Die Grösse war von der Art gewählt, dass 7—8 ccm Flüssigkeit beide Schenkel füllten. Die Amalgambildung liess ich stets in dem längeren Schenkel vor sich gehen.

Zuerst wurde eine Lösung von Chlornatrium der Elektrolyse zwischen zwei Quecksilberpolen unterworfen. Hierbei zeigte es sich nun, dass bei Messung der Spannung der Polarisation dieselbe mit der Zeit

zunahm, innerhalb bedeutender Grenzen schwankte und keinen konstanten Wert annahm. Der Grund der fehlenden Konstanz schien mir darin zu liegen, dass das Quecksilber der positiven Elektrode sich bald mit einer Schicht festen Quecksilberchlorürs bedeckte und so nicht weiter imstande war, das sich dort ausscheidende Chlor zu binden, was dann notwendig eine Steigerung der Spannung zur Folge haben musste. Jedoch auch eine Ersetzung des Quecksilbers der positiven Elektrode durch Zinkamalgam beseitigte vorgenannten Übelstand nicht vollkommen. Um nun die Spannung kennen zu lernen, die dem Natriumamalgam gegenüber dem Zinkamalgam in Chlornatriumlösung wirklich zukommt, wurde Natriumamalgam auf anderem Wege hergestellt und als negative Elektrode in den Apparat gebracht; der Primärstrom wurde bei diesem Versuche natürlich ausgeschaltet. $^1/_2$ prozentiges Amalgam ergab eine Spannung von 1·030, 1prozentiges eine von 1·045 und 2prozentiges eine von 1·080 Volt; die Schwankungen waren innerhalb nicht zu langer Zeit sehr gering. Der letztere Wert entsprach dem Werte, der nach einer Elektrolyse von ca. 5′ gefunden war, ferner auch dem, der sich nach Schluss des einige Zeit währenden Primärstromes sofort einstellte und längere Zeit konstant blieb. Gleiche Verhältnisse zeigte Kaliumamalgam. Bei den andern Amalgamen ist schon bei Durchgang des Primärstromes eine fast vollständige Konstanz vorhanden.

Es konnten also auf diese Weise die Spannungen der Amalgame gegen Zinkamalgam mit einer Genauigkeit von wenigen Hundertstel Volt festgestellt werden, und zwar erscheint letztere recht befriedigend, wenn man in Rechnung bringt, dass durch Einwirkung der Amalgame auf das Lösungswasser am negativen und die Bildung von Zinkchlorid am positiven Pol die ursprüngliche Lösung einen andern Inhalt bekommt, der natürlich von störendem und mit der Zeit wachsendem Einfluss ist. Deswegen wurde die Dauer des Primärstromes nur auf 10′ festgesetzt und von 1′ zu 1′ Messungen vorgenommen. Ferner übt auch die Konzentration der gebildeten Amalgame eine Wirkung aus, die allerdings, wie wir vorher gesehen haben, nicht bedeutend ist.

Der Gehalt der Lösungen ist innerhalb nicht zu grosser Grenzen von so gut wie gar keinem Einfluss; bei einigen Amalgamen macht sich nur in verdünnteren, bei einigen in konzentrierteren Lösungen ein geringeres oder grösseres Schwanken der Spannungen bemerkbar. Benutzt sind meistens $^1/_1$-normale Lösungen. Ebenso können nicht zu beträchtliche Schwankungen der Stromstärke des Primärstromes vernachlässigt werden. Zur Kontrolle wurde jedoch stets die bei Schluss des Primärstromes im Voltameter entwickelte Gasmenge notiert.

I. Metallamalgame.

In der ersten Kolumne stehen die Zeiten, die der Primärstrom geschlossen ist, in der zweiten die beobachteten Spannungen des gebildeten Amalgams gegen Zinkamalgam in Volts.

Natriumamalgam.

Spannung von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Natriumchloridlösung $= -1{\cdot}11\,V$.

1.

1′	+1·020	3′	1·045	5′	1·070	7′	1·085	9′	1·100	Voltameter = 2·22 ccm
2′	1·035	4′	1·060	6′	1·075	8′	1·095	10′	1·110	

Sehr schwache Gasentwickelung.

1′ nach Unterbrechung des Primärstromes beträgt die Spannung (= Potentialdifferenz = P) $P = 1{\cdot}090$; nach 3′ = 1·090; nach 6′ = 1·085; nach 10′ = 1·080.

2.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Natriumchloridlösung $= -1{\cdot}11\,V$.

1′	+1·020	3′	1·050	5′	1·070	7′	1·090	9′	1·110	Voltameter = 1·76 ccm.
2′	1·035	4′	1·065	6′	1·080	8′	1·100	10′	1·115	

Sehr schwache Gasentwicklung.

1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 1{\cdot}075$; nach 3′ = 1·070; nach 6′ = 1·065; nach 10′ = 1·060.

Die Versuche wurden zu verschiedenen Zeiten angestellt und sollen zeigen, wie wenig die Werte der einzelnen Versuche untereinander differieren. Ich begnüge mich, für die Folge stets die Mittelwerte aus mehreren Versuchen anzugeben.

Kaliumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Kaliumchloridlösung $= -1{\cdot}12\,V$.

1′	+1·040	3′	1·075	5′	1·095	7′	1·120	9′	1·145	Voltameter = 2·17 ccm
2′	1·060	4′	1·085	6′	1·110	8′	1·130	10′	1·150	

Sehr geringe Gasentwickelung.

1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 1{\cdot}110$; nach 5′ = 1·090; nach 10′ = 1·085.

Lithiumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Lithiumchloridlösung $= -1{\cdot}13\,V$.

1′	+1·220	3′	1·250	5′	1·265	7′	1·270	9′	1·250	Voltameter = 1·05 ccm
2′	1·240	4′	1·260	6′	1·270	8′	1·275	10′	1·200	

Schwache Gasentwickelung; nach 8′ tritt heftige Gasentwickelung ein, verbunden mit einem Fallen von P.

1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 1{\cdot}140$; nach 3 = 1·080; nach 5′ = 0·950; nach 10′ = 0·850.

Magnesiumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Magnesiumchloridlösung $= -1{\cdot}10\,V.$

1′	+1·070	3′	1·075	5′	1·080	7′	1·085	9′	1·090	Voltameter = 1·20 ccm
2′	1·075	4′	1·080	6′	1·085	8′	1·090	10′	1·090	

Lebhafte Gasentwickelung.

1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 1{\cdot}025$; nach 5′ = 0·970; nach 10′ = 0·920.

Calciumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_2$-normaler Calciumchloridlösung $= -1{\cdot}11\,V.$

1′	+1·060	3′	1·110	5′	1·110	7′	1·125	9′	1·140	Voltameter = 0·44 ccm
2′	1·100	4′	1·100	6′	1·130	8′	1·125	10′	1·120	

Mässige Gasentwickelung. Auf dem Amalgam entsteht allmählich eine Abscheidung, wahrscheinlich von $Ca(OH)_2$.

1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 1{\cdot}050$; nach 5′ = 1·050; nach 10′ = 1·040.

Strontiumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Strontiumchloridlösung $= -1{\cdot}09\,V.$

1′	+1·060	3′	1·100	5′	1·105	7′	1·100	9′	1·095	Voltameter = 1·70 ccm
2′	1·065	4′	1·110	6′	1·100	8′	1·095	10′	1·090	

Geringe Gasentwickelung, die gegen Ende etwas lebhafter wird. Auf dem Amalgam entsteht eine unbedeutende Abscheidung, wohl von $Sr(OH)_2$.

1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 1{\cdot}030$; nach 5′ = 1·015; nach 10′ = 1·020.

Baryumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Baryumchloridlösung $= -1{\cdot}08\,V.$

1′	0·880	3′	0·900	5′	0·900	7′	0·905	9′	0·910	Voltameter = 1·54 ccm
2′	0·890	4′	0·900	6′	0·900	8′	0·905	10′	0·915	

Mässige Gasentwickelung.

1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 0{\cdot}900$; nach 4′ = 0·890; nach 10′ = 0·890.

Zinkamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Zinkchloridlösung $= -1{\cdot}06\,V.$

1′	0·030	3′	0·030	5′	0·030	7′	0·030	9′	0·030	Voltameter = 1·20 ccm
2′	0·030	4′	0·030	7′	0·030	8′	0·030	10′	0·030	

Keine Gasentwickelung.

Nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 0{\cdot}000$ konstant.

Die Potentialdifferenzen nach Schluss des Primärstromes geben Aufschluss über die Haltbarkeit der Amalgame. Lithiumamalgam erweist sich als das unbeständigste. — Sodann habe ich noch Lösungen von $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$, $MnCl_2$ u. s. w. elektrolysiert. Da bei diesen die Amalgambildung jedoch nur schwierig oder fast gar nicht vor sich geht und am negativen Pole sofort Metall resp. ein Oxydationsprodukt aus-

geschieden wird — vor Berührung mit Zinkamalgam am positiven Pole war die Flüssigkeit durch eingeschaltete konzentrierte $NaCl$-Lösung geschützt —, so treten hier weitere Komplikationen hinzu und ich kann auf diese Messungen kein Gewicht legen.

Betrachten wir nun den chemischen Vorgang, der sich bei Erzeugung der Polarisation abspielt. Derselbe besteht in der Ersetzung des Zinks im Chloride durch Metall. Bezieht man alles auf äquivalente Verhältnisse und vermindert die Bildungswärme des Metallchlorids um die Bildungswärme des Zinkchlorids, so erhält man die Reaktionswärme. Wohl zu bemerken ist, dass die Reaktionswärmen in diesem Falle nicht die chemische Energie ausdrücken, die zur Verwendung gelangt; abgezogen müsste vor allen Dingen die Wärmemenge werden, welche zur Trennung der Amalgame in ihre Bestandteile erforderlich ist, und zwar erscheint diese nicht gering, wenn man sich erinnert, dass z. B. Kalium, Natrium und Magnesium heftig auf Quecksilber einwirken; die Wärmemenge, die durch Vereinigung des am positiven Pole ausgeschiedenen Zinks mit dem dort vorhandenen Zinkamalgam entwickelt oder verbraucht wird, kann ganz vernachlässigt werden; sie ist wohl fast Null. Ferner darf man nicht vergessen, dass man die Bildungswärmen bekommen hat, indem man 2 Molekel zweier Stoffe aufeinander hat einwirken lassen; es würde denselben also je die halbe Wärmemenge hinzuzufügen sein, welche bei der Trennung jener Molekel in ihre Atome frei wird, da es uns hier auf die Bildungswärmen der Molekel aus ihren Jonen ankommt. In re liegt die Sache gerade hier einfacher. Sowohl die Bildungswärme des Metallchlorids wie des Zinkchlorids erscheint um die halbe Wärmemenge zu klein, welche zur Scheidung einer Chlormolekel in ihre Atome benötigt wird; für die Reaktionswärme als der Differenz beider Bildungswärmen verschwindet also dieser Fehler. Es bleibt nur noch die bei der Trennung der Metallmolekel in ihre Atome auftretende Wärmemenge in Rechnung zu ziehn; doch ist diese, will man nicht überhaupt die Metalle als aus Atomen bestehend betrachten, jedenfalls nicht bedeutend.

Nachstehende Tabelle stellt die beobachteten[1]) und die aus den Reaktionswärmen berechneten Spannungen zusammen.[2]) Um letztere zu bekommen, sind die in grossen Kalorien ausgedrückten Reaktionswärmen mit 0·004298 multipliziert.[3])

[1]) Benutzt sind die nach 5′ Dauer des Primärstromes erhaltenen Zahlen; dieselben erscheinen am geeignetsten zu einem Vergleich.

[2]) S Ostwald, Lehrbuch II, Thermochemie.

[3]) S. Ostwald, Lehrbuch II, Elektrochemie.

Magnesiumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Magnesiumchloridlösung $= -1{\cdot}10\,V.$

1′ + 1·070	3′ 1·075	5′ 1·080	7′ 1·085	9′ 1·090	Voltameter = 1·20 ccm
2′ 1·075	4′ 1·080	6′ 1·085	8′ 1·090	10′ 1·090	

Lebhafte Gasentwickelung.

1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 1{\cdot}02$; nach 5′ = 0·970; nach 10′ = 0·920.

Calciumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_2$-normaler Calciumchloridlösung $= -1{\cdot}11\,V.$

1′ + 1·060	3′ 1·110	5′ 1·110	7′ 1·125	9′ 1·140	Voltameter = 0·44 ccm
2′ 1·100	4′ 1·100	6′ 1·130	8′ 1·125	10′ 1·120	

Mässige Gasentwickelung. Auf dem Amalgam entsteht allmählich eine Abscheidung, wahrscheinlich von $Ca(OH)_2$.

1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 1{\cdot}050$; nach 5′ = 1·050; nach 10′ = 1·040.

Strontiumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Strontiumchloridlösung $= -1{\cdot}09\,V.$

1′ + 1·060	3′ 1·100	5′ 1·105	7′ 1·100	9′ 1·095	Voltameter = 1·70 ccm
2′ 1·065	4′ 1·110	6′ 1·100	8′ 1·095	10′ 1·090	

Geringe Gasentwickelung, die gegen Ende etwas lebhafter wird. Auf dem Amalgam entsteht eine unbedeutende Abscheidung, wohl von $Sr(OH)_2$.

1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 1{\cdot}030$; nach 5′ = 1·015; nach 10′ = 1·020.

Baryumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Baryumchloridlösung $= -1{\cdot}08\,V.$

1′ 0·880	3′ 0·900	5′ 0·900	7′ 0·905	9′ 0·910	Voltameter = 1·54 ccm
2′ 0·890	4′ 0·900	6′ 0·900	8′ 0·905	10′ 0·915	

Mässige Gasentwickelung.

1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 0{\cdot}900$; nach 4′ = 0·890; nach 10′ = 0·890.

Zinkamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Zinkchloridlösung $= -1{\cdot}06\,V.$

1′ 0·030	3′ 0·030	5′ 0·030	7′ 0·030	9′ 0·030	Voltameter = 1·20 ccm
2′ 0·030	4′ 0·030	7′ 0·030	8′ 0·030	10′ 0·030	

Keine Gasentwickelung.

Nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 0{\cdot}000$ konstant.

Die Potentialdifferenzen nach Schluss des Primärstromes geben Aufschluss über die Haltbarkeit der Amalgame. Lithiumamalgam erweist sich als das unbeständigste. — Sodann habe ich noch Lösungen von $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$, $MnCl_2$ u. s. w. elektrolysiert. Da bei diesen die Amalgambildung jedoch nur schwierig oder fast gar nicht vor sich geht und am negativen Pole sofort Metall resp. ein Oxydationsprodukt aus-

geschieden wird — vor Berührung mit Zinkamalgam am positiven Pole war die Flüssigkeit durch eingeschaltete konzentrierte *NaCl*-Lösung geschützt —, so treten hier weitere Komplikationen hinzu und ich kann auf diese Messungen kein Gewicht legen.

Betrachten wir nun den chemischen Vorgang, der sich bei Erzeugung der Polarisation abspielt. Derselbe besteht in der Ersetzung des Zinks im Chloride durch Metall. Bezieht man alles auf äquivalente Verhältnisse und vermindert die Bildungswärme des Metallchlorids um die Bildungswärme des Zinkchlorids, so erhält man die Reaktionswärme. Wohl zu bemerken ist, dass die Reaktionswärmen in diesem Falle nicht die chemische Energie ausdrücken, die zur Verwendung gelangt; abgezogen müsste vor allen Dingen die Wärmemenge werden, welche zur Trennung der Amalgame in ihre Bestandteile erforderlich ist, und zwar erscheint diese nicht gering, wenn man sich erinnert, dass z. B. Kalium, Natrium und Magnesium heftig auf Quecksilber einwirken; die Wärmemenge, die durch Vereinigung des am positiven Pole ausgeschiedenen Zinks mit dem dort vorhandenen Zinkamalgam entwickelt oder verbraucht wird, kann ganz vernachlässigt werden; sie ist wohl fast Null. Ferner darf man nicht vergessen, dass man die Bildungswärmen bekommen hat, indem man 2 Molekel zweier Stoffe aufeinander hat einwirken lassen; es würde denselben also je die halbe Wärmemenge hinzuzufügen sein, welche bei der Trennung jener Molekel in ihre Atome frei wird, da es uns hier auf die Bildungswärmen der Molekel aus ihren Jonen ankommt. In re liegt die Sache gerade hier einfacher. Sowohl die Bildungswärme des Metallchlorids wie des Zinkchlorids erscheint um die halbe Wärmemenge zu klein, welche zur Scheidung einer Chlormolekel in ihre Atome benötigt wird; für die Reaktionswärme als der Differenz beider Bildungswärmen verschwindet also dieser Fehler. Es bleibt nur noch die bei der Trennung der Metallmolekel in ihre Atome auftretende Wärmemenge in Rechnung zu ziehn; doch ist diese, will man nicht überhaupt die Metalle als aus Atomen bestehend betrachten, jedenfalls nicht bedeutend.

Nachstehende Tabelle stellt die beobachteten[1]) und die aus den Reaktionswärmen berechneten Spannungen zusammen.[2]) Um letztere zu bekommen, sind die in grossen Kalorien ausgedrückten Reaktionswärmen mit 0·004298 multipliziert.[3])

[1]) Benutzt sind die nach 5′ Dauer des Primärstromes erhaltenen Zahlen; dieselben erscheinen am geeignetsten zu einem Vergleich.

[2]) S Ostwald, Lehrbuch II, Thermochemie.

[3]) S. Ostwald, Lehrbuch II, Elektrochemie.

	Ber.	Beob.
Natriumamalgam	1·719	1·070
Kaliumamalgam	1·925	1·095
Lithiumamalgam	1·968	1·265
Magnesiumamalgam	1·592	1·080
Calciumamalgam	1·597	1·130
Strontiumamalgam	1·781	1·105
Baryumamalgam	1·805	0·900
(Zinkamalgam	0·000	0·030)

Strenge Beziehungen sind, wie nicht nur zu erwarten, sondern wie fast erforderlich war, nicht vorhanden. Immerhin sind die Schwankungen der Differenzen nicht sehr beträchtlich, nur Baryumamalgam macht eine kleine Ausnahme; doch ist hierbei zu erwähnen, dass die Bildungswärme keiner Baryumverbindung direkt bestimmt ist, die obige also vielleicht einen kleineren Wert hat, als man bisher annimmt.

In sämtlichen Fällen sind die beobachteten Werte viel kleiner, als die berechneten; es hängt dies, wie wir vorher gesehen haben, mit der bedeutenden Wärmeentwicklung zusammen, die bei der Bildung der Amalgame statt hat. Versuche, die bei höherer Temperatur angestellt wurden, um zu entscheiden, ob eine Steigerung oder ein Abfall der Spannung eintritt, führten zu keinem sichern Ergebnis.

II. Elektrolyse von Chlorwasserstoffsäure.[1])

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Salzsäure $= -1{\cdot}10\,V.$

1′	+ 0·050	3′ 0·120	5′ 0·150	7′ 0·150	9′ 0·150
2′	0·090	4′ 0·150	6′ 0·150	8′ 0·150	10′ 0·150

Voltameter = 4·50 ccm

Lebhafte Gasentwickelung.

Nach Schluss des Primärstromes starker Abfall.

Die aus der Reaktionswärme berechnete Spannung sollte $= -0{\cdot}735$ betragen; sie beträgt in der That $+0{\cdot}150$! Es ist also die bei der Polarisation auftretende Spannung um 0·885 grösser, als die aus der Reaktionswärme berechnete!

Dass das Verhältnis zwischen berechneten und beobachteten Werten günstiger sein würde, als bei den Metallen, liess sich annehmen, da Wasserstoff kaum Amalgam zu bilden fähig ist. Aber dass die Grösse der auftretenden Spannung so bedeutend sein würde, konnte man nicht voraussehen. Die Frage ist nun, woher kommt dieser sehr grosse Zu-

[1]) Es empfiehlt sich, bei Salzsäure statt des bisher benutzten zweischenkligen Gefässes zwei durch einen Heber verbundene einschenklige zu benutzen, da bei ersterem Zinkchlorid leicht zum negativen Pole diffundiert und dort Amalgam bildet, so dass nach Unterbrechung des Primärstromes ein Abfall der Spannung nur bis 0·000 eintritt, was zu Irrtümern Anlass geben kann.

wachs an elektrischer Energie? Meiner Meinung nach geht hieraus unzweifelhaft hervor, dass die Wärmemenge, die bei der Vereinigung zweier Atome Wasserstoff zu einer Molekel frei wird, eine ausserordentlich grosse ist. Stellen wir eine angenäherte Rechnung an. Setzen wir den Fall, dass alle chemische Energie sich in elektrische umgesetzt hat und berechnen wir aus den gefundenen Zahlen die Bildungswärme der Salzsäure aus molekularem Chlor und atomistischem Wasserstoff, so finden wir 599 K statt 393, der Bildungswärme für „gewöhnliche" Salzsäure. 412 K würden hiernach zur Trennung einer Wasserstoffmolekel in ihre Atome erforderlich sein. Wahrscheinlich ist die Wärmemenge noch grösser.

Auf diese Weise erklärt sich auch, warum reines Zink von Salzsäure so schwer angegriffen wird, wiewohl die Bildungswärmen das Gegenteil vermuten liessen; es muss vielmehr das Umgekehrte der Fall sein, nämlich, dass atomistischer Wasserstoff Zink aus Zinkchloridlösung fällt. Und dies ist in der That der Fall. Setzte ich zu ca. 10 ccm $^1/_1$ n.-Salzsäure einige Zehntel ccm $^1/_1$ n.-$NaCl$- oder $BaCl_2$- u. s. w. Lösung, so fand bei der Elektrolyse eine Steigerung der Spannung des Polarisationsstromes nicht statt, ein Zeichen, dass sich Amalgam nicht gebildet hatte, was auch erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs eine viel grössere ist, als die der Metalle, also erst auf so und soviele Wasserstoffatome ein Metallatom am negativen Pole anlangt; letzteres wird dann eben durch die massenhaft zugleich auftretenden Wasserstoffatome an der Amalgambildung verhindert. Setzte ich jedoch Zinkchloridlösung zu, so hörte am negativen Pole die Wasserstoffentwicklung auf und es entstand Zinkamalgam. Primär kann dieser Vorgang nicht sein; denn erstens spricht dagegen der Versuch mit $NaCl$- u. s. w. Lösung, und zweitens ist nicht ersichtlich, wie die Wasserstoffentwicklung aufhören kann. Die Erscheinung ist zweifellos sekundär: es scheidet sich Wasserstoff aus und dieser fällt das Zink der Zinkchloridlösung unter Bildung von Salzsäure.

III. Ammonium- und alkylierte Ammoniumamalgame.

Wie wir nun wissen, geben die Metallamalgame gegenüber Zinkamalgam Spannungen, die im Durchschnitt um fast 1 Volt grösser sind, als die bei Zerlegung von Salzsäure auftretende Spannung. Mit einiger Wahrscheinlichkeit konnte man vermuten, dass, falls das Ammoniumamalgam wirklich existierte, dieses eine Spannung haben müsste, welche der der ersteren nahe kommt. Wenn auch die Bindungswärme von $\overset{+}{N}H_4$ und $\overset{-}{Cl}$, über die wir nichts wissen, geringer sein sollte als die

von $\overset{+}{Me}$ und $\overset{-}{Cl}$, so würde dieser Mangel dadurch verdeckt werden, dass zur Trennung des Ammoniumamalgams in seine Bestandteile sicherlich weniger Energie verbraucht wird, als zur Trennung der andern Amalgame. Findet sich obige Vermutung bestätigt, so scheint mir nach den jetzigen Auffassungen über Polarisation ein Zweifel an dem Bestehen der fraglichen Amalgame kaum zulässig. Würde die Spannung dagegen viel niedriger gefunden sein, so wäre zwar das Nichtbestehen des Amalgams wahrscheinlich gemacht, aber nicht bewiesen worden, da wir ja die Bildungswärme des Salmiaks aus seinen Jonen nicht kennen.

Ammoniumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler[1]) Salmiaklösung $= -1{\cdot}15\,V$.

1′	+ 1·050	3′	1·015	5′	1·010	7′	1·000	9′	0·980
2′	1·020	4′	1·010	6′	1·010	8′	0·990	10′	0·970

Voltameter = 1·87 ccm

Heftiges Aufschwellen der Masse; meistens heftige Gasentwickelung.

Nach Unterbrechung des Primärstromes allmähliches Zusammenfallen des Schaumes. P nach $1' = 0{\cdot}540$; nach $5' = 0{\cdot}460$; nach $20' = 0{\cdot}440$. Trotz heftigen Rührens ändert sich P nicht. Das Amalgam konnte aus dem Schenkel entfernt und später wieder hineingebracht werden, ohne dass eine wesentliche Änderung von P eintrat.

Methylammoniumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Methylaminchlorhydratlösung $= -1{\cdot}14\,V$.

1′	+ 1·050	3′	1·050	5′	1·040	7′	1·040	9′	1·045
2′	1·055	4′	1·050	6′	1·040	8′	1·040	10′	1·050

Voltameter = 1·94 ccm

Aufblähen der Masse. Ziemlich lebhafte Gasentwicklung.

Nach Unterbrechung des Primärstromes Zusammenfallen des Schaumes. P nach $1' = 0{\cdot}600$; nach $3' = 0{\cdot}370$; nach $5' = 0{\cdot}350$.

Dimethylammoniumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Dimethylaminchlorhydratlösung $= -1{\cdot}12\,V$.

1′	+ 1·050	3′	1·055	5′	1·040	7′	1·035	9′	1·035
2′	1·050	4′	1·045	6′	1·035	8′	1·035	10′	1·035

Voltameter = 2·09 ccm

Lebhafte Gasentwickelung. Bildung von Schaum.

$1'$ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 0{\cdot}410$; nach $3' = 0{\cdot}400$; nach $5' = 0{\cdot}390$, nach $10' = 0{\cdot}370$.

Trimethylammoniumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Trimethylaminchlorhydratlösung $= -1{\cdot}09\,V$.

1′	+ 0·860	3′	0·870	5′	0·875	7′	0·880	9′	0·880
2′	0·860	4′	0·870	6′	0·875	8′	0·880	10′	0·880

Voltameter = 1·67 ccm

[1]) Die Lösungen sind zum Teil selbst bereitet, zum Teil von C. A. F. Kahlbaum bezogen worden. Übrigens ist zu bemerken, dass selbst durch Zusatz geringer Mengen z. B. von KCl eine Änderung der bei der Polarisation auftretenden Spannung gar nicht erzielt wurde.

Lebhafte Gasentwickelung; keine Bildung von Schaum.
Nach Unterbrechung des Primärstromes sofortiger sehr starker Abfall.

Tetramethylammoniumamalgam.

I.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Tetramethylammoniumchloridlösung $= -1{\cdot}10\,V$.

1′	+0·200	4′	0·310	7′	0·360	10′	—	13′	1·160			
2′	0·260	5′	0·320	8′	0·410	11′	1·040	14′	1·200	Voltameter = 2·54 ccm		
3′	0·290	6′	0·340	9′	0·460	12′	1·130					

Sehr lebhafte Gasentwickelung. Oberfläche des Quecksilbers schwärzt sich.
1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 0{\cdot}870$; nach 3′ $= 0{\cdot}910$; nach 5′ $= 0{\cdot}920$; nach 10′ $= 0{\cdot}915$; beim Rühren starker Abfall.

II.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in sehr verdünnter Tetramethylammoniumchloridlösung $= -1{\cdot}16\,V$.

1′	+0·890	3′	0·950	5′	1·010	7′	1·040	9′	1·060	Voltameter = 0·10 ccm
2′	0·980	4′	0·950	6′	1·030	8′	1·050	10′	1·075	

1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 0{\cdot}970$; nach 3′ $= 0{\cdot}970$; nach 10′ $= 0{\cdot}920$.

Äthylammoniumamalgam.

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in $^1/_1$-normaler Äthylaminchlorhydratlösung $= -1{\cdot}12\,V$.

1′	+1·000	3′	1·030	5′	1·035	7′	1·040	9′	1·040	Voltameter = 2·00 ccm
2′	1·020	4′	1·030	6′	1·035	8′	1·040	10′	1·040	

Lebhafte Gasentwickelung.
1′ nach Unterbrechung des Primärstromes $P = 0{\cdot}760$; nach 3′ $= 0{\cdot}660$; nach 5′ $= 0{\cdot}660$; nach 8′ $= 0{\cdot}320$; nach 10′ $= 0{\cdot}280$.

Diäthylammoniumamalgam.

1′	+0·820	3′	0·870	5′	0·890	7′	0·890	9′	0·890	Voltameter = 0·57 ccm
2′	0·840	4′	0·890	6′	0·890	8′	0·900	10′	0·900	

Triäthylammoniumamalgam (?).

P von Quecksilber gegen Zinkamalgam in verdünnter Triäthylaminchlorhydratlösung $= -1{\cdot}10\,V$.

1′	+0·300	3′	0·300	5′	0·370	7′	0·500	9′	0·540	Voltameter = 0·39 ccm
2′	0·300	4′	0·350	6′	0·430	8′	0·540	10′	0·560	

Nach Unterbrechung des Primärstromes sofortiger sehr starker Abfall.

Das Radikal NH_4 sowie die Radikale der untersuchten Ammoniumverbindungen — mit Ausnahme des Triäthylammoniums — sind hiernach als in Verbindung mit Quecksilber wirklich bestehend zu betrachten. Es könnte noch der Einwand gemacht werden, dass die Radikale nach Abgabe ihrer Elektrizität noch einige Augenblicke existieren könnten, ohne sich mit dem Quecksilber zu verbinden, und dass auch auf

diese Weise die hohe Potentialdifferenz ihre Erklärung fände. In Betreff des Methyl-, Dimethyl-, Tetramethyl- und Äthylammoniums sowie des Ammoniums selbst würde dieser Einwand nicht stichhaltig sein, da auch nach Unterbrechung des Primärstromes hier längere Zeit eine Potentialdifferenz in der Höhe verbleibt, dass man die Bildung von Amalgam für bewiesen erachten muss. Sodann spricht gegen diese Annahme überhaupt das Verhalten des Tetramethylammoniums. Dieses zerfällt unter besonderen Umständen fast vollständig, bleibt es jedoch bestehen, so bildet es Amalgam; es ist also kein Grund zur Annahme, dass ein ähnliches beständigeres Radikal sich anders verhalten solle; wahrscheinlicher jedenfalls erscheint mir auch beim Trimethyl- und Diäthylammonium die Bildung eines, wenn auch sehr leicht zersetzbaren Amalgams.

Bei den Ammoniumamalgamen macht sich im Vergleich zu den Metallamalgamen ein stärkerer Abfall der Spannung nach Unterbrechung des Primärstromes bemerkbar. Dies hängt sicherlich mit der geringeren Beständigkeit der ersteren sowie mit dem geringen Gehalt an NH_4 zusammen; nach Landolt (l. c.) nehmen 100 Teile Quecksilber in maximo etwa 0·07 Teile Ammonium auf.

Die Bildung von Schaum und das Aufblähen der Masse, was bisher als besonderes Kennzeichen für die Bildung eines Ammoniumamalgams aufgefasst wurde, scheint mehr nebensächliche Bedeutung zu haben, da z. B. Äthylammonium ohne Schaumbildung ein verhältnismässig beständiges Amalgam liefert.

Ich möchte noch darauf hinweisen, dass Monomethyl-, Dimethyl- und Monoäthylamin stärkere Basen sind als Ammoniak, und dass auch die Spannungen der betreffenden Amalgame mit der Stärke der Basizität im Einklang stehen. Trimethylammonium zeigt dementsprechend eine geringere Spannung, während Tetramethylammonium, falls es nicht zerfällt, sich allen voranstellt. Weiter lässt sich der Vergleich nicht durchführen, denn mit Eintritt von zu viel Kohlenstoffatomen scheint die Amalgambildung sehr erschwert zu werden.

Die salzsauren Salze von Anilin u. s. w. wurden nicht untersucht, da dieselben schon zum Teil in freies Anilin und Salzsäure gespalten und infolge dessen ein Amalgam zu bilden natürlich nicht imstande sind.

Herrn Prof. Dr. W. Ostwald sage ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine stete liebenswürdige Unterstützung meinen besten Dank.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium, März 1890.

Das elektrische Leitungsvermögen von Kadmiumsalzen bei starker Verdünnung der Lösungen und bei grossen Temperaturunterschieden.

Von

F. J. Wershoven.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Einleitung.

In einer früheren Abhandlung hat Grotrian nach der von F. Kohlrausch angegebenen bekannten Methode mittels Telephon und Wechselstrom das elektrische Leitungsvermögen einiger Kadmium- und Quecksilbersalze in wässerigen Lösungen bestimmt[1]). Sein Beobachtungsmaterial reicht hinsichtlich der Konzentration abwärts bis zu Lösungen von 1 %, mit Ausnahme einer Kadmiumsulfat-Lösung von 0·282 %.

F. Kohlrausch hat zur Berechnung des elektrischen Leitungsvermögens die Formel

$$k_{18} = \lambda m - \lambda' m^2$$

aufgestellt, in welcher k_{18} das Leitungsvermögen bei 18°, m die Molekülzahl[2]) und λ und λ' für jedes Salz verschiedene Konstanten bedeuten. λ liefert den Grenzwert des molekularen Leitungsvermögens $\left(\frac{k}{m}\right)$ in äusserster Verdünnung der Lösung. Bei den nach dieser Formel aus $m = 0{\cdot}5$ und $m = 1$ berechneten λ findet Grotrian eigentümliche Beziehungen[3]).

Die molekularen Leitungsvermögen $\lambda 10^7$ der $^1/_2\,CdCl_2$ (36·5), $^1/_2\,CdBr_2$ (30·2), $^1/_2\,CdJ_2$(19·8) und $^1/_2\,Cd(NO_3)_2$ (68·6) verhalten sich nämlich annähernd wie 2 : 2·5 : 4 : 1. Indem Grotrian die $\lambda 10^7$ mit den korrespondierenden Verhältniszahlen multiplizierte und die Beweglichkeiten der *Cl*, *J*, *Br* und NO_3 nach F. Kohlrausch $v10^7 = 49,\ 53,$

[1]) Grotrian, Wied. Ann. **18**, 177—213. 1883. Diese Abhandlung soll bei Citaten mit Grotrian 1883 bezeichnet werden.

[2]) Über die nähere Bedeutung von m vgl. S. 490.

[3]) Grotrian, 1883 S. 209.

53 und 46 setzte, ergaben die aus den Vielfachen der λ, „den wirklichen molekularen Leitungsvermögen", nach der Formel von F. Kohlrausch

$$\lambda = u + v$$

berechneten Beweglichkeiten der $^1/_2\,Cd$ annähernd gleiche Zahlen, im Mittel $u\,10^7 = 23{\cdot}8$.

Das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Jonen, dessen Richtigkeit F. Kohlrausch [1]) an einer Reihe von einbasichen Säuren und ihren Salzen nachgewiesen hat, scheint die Vielfachen der λ als „die wirklichen molekularen Leitungsvermögen" erkennen zu lassen. Auf Grund dieser Resultate gelangt Grotrian zu folgender Hypothese: „Es leiten bei $CdCl_2$, $CdBr_2$ und CdJ_2 nur $^1/_2$, $^2/_5$ und $^1/_4$ aller Moleküle $^1/_2\,CdCl_2$ $^1/_2\,CdBr_2$ und $^1/_2\,CdJ_2$ den Strom, falls bei $Cd(NO_3)_2$ alle Moleküle $^1/_2\,Cd(NO_3)_2$ den Stromdurchgang vermitteln. Die Moleküle sind in der Lösung zu Molekülgruppen vereinigt, wie schon Hittorf für CdJ_2 angenommen hat. [2]) Bei der Elektrolyse bildet dann nur je ein Molekül $^1/_2\,CdM_2$ einer Gruppe mit den Jonen $^1/_2\,Cd$ und $^1/_2\,M_2$ den Träger der Elektrizität, während der Rest der Gruppe am Stromdurchgang nicht direkt beteiligt ist. In verdünnten Lösungen bleibt eine solche Gruppierung der Moleküle nicht bestehen, vielmehr dürfte bei zunehmender Verdünnung ein Zerfall der Molekülgruppen eintreten." [3])

Zur Beantwortung der Frage, ob die vorstehende Hypothese über die Stromleitung durch die Kadmiumsalze richtig ist, hat Grotrian [4]) am Schlusse seiner Abhandlung die Untersuchung der Kadmiumsalze in verdünnteren wässerigen Lösungen in Aussicht gestellt, da eine solche auf Grund der gewonnenen Resultate nicht ohne Interesse zu sein scheint.

---

[1]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 213. 1885. Diese Arbeit soll bei Citaten mit F. Kohlrausch 1885 bezeichnet werden.

[2]) Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 546. 1859. Die Ansicht Hittorfs über die Bildung von Molekülkomplexen beim Jodkadmium hat durch Lenz in dessen Untersuchungen über das Verhältnis des elektrischen Leitungsvermögens verschiedener wässeriger und alkoholischer Lösungen zu den Diffusionsgeschwindigkeiten der Salze eine weitere Bestätigung gefunden. Während für die konzentrierten Lösungen des Jodkaliums, Jodnatriums und chromsauren Kalis die Leitungsvermögen den Diffusionsgeschwindigkeiten proportional sind, zeigt bei Jodkadmium sich eine solche Proportionalität nicht. Dieses führt Lenz auch auf die Bildung von komplexen Molekülen des Jodkadmiums zurück. Lenz, Mémoires de St. Pétersb. **7**, 30. 1882. Beiblätter **7**, 403.

[3]) Die nach Grotrians Ansicht bestehende Konstitution der Kadmiumsalze in Lösungen geht auch aus dem anormalen Verhalten derselben bei der Elektrolyse hervor. Lehmann, Molekularphysik I, 843. Vergleiche auch Arrhenius, diese Zeitschr. **1**, 639, 1887.

[4]) Grotrian 1883. 211.

Herr Professor Dr. Grotrian war so freundlich, von seinem Vorbehalt abzustehen und mir die Untersuchung des elektrischen Leitungsvermögens der Kadmiumsalze in verdünnten, wässerigen Lösungen zu überlassen.

Die Beobachtungen wurden, soweit dieselben physikalisch sind, im elektrotechnischen Institute der Technischen Hochschule zu Aachen angestellt. Der chemische Teil der Arbeit wurde zum Teil im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Classen ausgeführt.

Meine Messungen erstrecken sich auf die Lösungen der Salze $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $Cd(NO_3)_2$, $CdSO_4$ und des Doppelsalzes K_2CdJ_4. Ausserdem habe ich noch den Verlauf des Leitungsvermögens einer konzentrierteren Lösung eines jeden Salzes mit steigender Temperatur von etwa 18° bis 70° untersucht. Denn es lag die Vermutung nahe, dass bei hohen Temperaturen eine Änderung in der Konstitution der elektrolytischen Moleküle eintrete, und dass diese sich in dem Gange des Leitungsvermögens mit zunehmender Temperatur ausspreche.

Ausser der erwähnten eingehenden Arbeit Grotrians liegen noch Untersuchungen von Lenz, E. Bouty und G. Vicentini über das elektrische Leitungsvermögen von Kadmiumsalzen in wässerigen Lösungen vor.[1]) Lenz hat das Jodkadmium, Bouty das Kadmiumnitrat, Vicentini das Chlorkadmium und das Kadmiumsulfat untersucht. Die Messungen von Lenz erstrecken sich zwar nicht auf so grosse Verdünnungen, wie diejenigen der vorliegenden Arbeit, doch werde ich, um die Übereinstimmung seiner Zahlen und der Grotrians zu zeigen, später auf dieselben zurückkommen. Leider lässt sich bei $Cd(NO_3)_2$ eine Vergleichung der von Bouty und mir gewonnenen Resultate nicht anstellen, weil Bouty die Leitungswiderstände auf Chlorkaliumlösungen von gleichem Gehalt bezieht, deren Widerstand er immer der Einheit gleichsetzt.[2])

Ich fühle mich verpflichtet, an dieser Stelle den Herren Professoren Dr. O. Grotrian und Dr. A. Classen für die Erlaubnis, die Instrumente und Räume des elektrotechnischen und anorganischen Laboratoriums zu benutzen, sowie besonders für ihre Ratschläge, welche die Untersuchung sehr gefördert haben, ferner den anderen in der Arbeit genannten Herren für ihre freundliche Beihilfe meinen Dank auszusprechen.

[1]) Lenz, Mém. de St. Pétersb. **7**, 30. 1882. Beiblätter **7**, 399. E. Bouty, Ann. de Chim. et de Phys. 6 série t. III, 433. 1884. G. Vicentini, Atti d. Reg. d. Torino **20**, 1885. Beibl. **9**, 677.

[2]) Vgl. F. Kohlrausch, 1885. 219, Anm.

I. Anordnung der Beobachtungen.

In der Anordnung der Beobachtungen bin ich der von F. Kohlrausch[1]) angegebenen Methode der Widerstandsmessung mittels der Wheatstoneschen Brücke unter Benutzung von Wechselströmen gefolgt, bei welcher statt des Galvanometers in der Brücke ein Telephon verwandt wird. Die Wechselströme wurden durch einen Induktor mit solidem Eisenkern erregt, während den primären Strom 3 Daniellsche Elemente lieferten. In der Wheatstoneschen Brücke ist der Brückendraht von Neusilber auf eine Serpentinwalze aufgewunden, auf welchem das Kontaktröllchen beim Drehen der Walze schleift.

Als Vergleichungswiderstände wurden die neben der Brückenwalze angebrachten Widerstände von 1, 10, 100 und 1000 Quecksilbereinheiten benutzt. Ausserdem war mit kurzen, dicken Kupferdrähten noch ein Siemensscher Rheostat eingeschaltet. Dieser kam gelegentlich in Anwendung, um bei nicht genügender Grösse der dem Apparate beigegebenen Widerstände eine Einstellung des Röllchens in der Nähe des Walzendrahtendes zu vermeiden oder um zur Herbeiführung einer Kontrolle durch Variieren der Vergleichungswiderstände verschiedene Einstellungen des Röllchens zu erhalten. Mehrere, zur Vergleichung von je 111 Q. E. beider Rheostaten vorgenommene Messungen ergaben eine befriedigende Übereinstimmung.[2])

Die Widerstände von 1000 und 2000 Q.-E. des Siemensschen Rheostaten liessen sich nicht verwenden, da bei Benutzung derselben weder der Ton verschwand noch auf ein Minimum eingestellt werden konnte. Vielleicht waren die Widerstandsdrähte nicht gut bifilar gewickelt, so dass Extraströme störend wirkten. Die anderen Widerstände des Siemensschen Rheostaten habe ich ohne Anstand verwendet, da beim Gebrauch derselben nicht allein der Ton verschwand, sondern auch die Berechnung fast genau dieselben Werte der Widerstände lieferte, als beim alleinigen Gebrauch der mit der Brücke verbundenen Widerstände.

Das Gefäss, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt, stand wie bei den Untersuchungen Grotrians in einem mit Wasser angefüllten Zinkkasten, welcher sich in einem zweiten, mit Wasser angefüllten grösseren Zinkkasten befand. Vier dem inneren Kasten untergelegte

[1]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **11**, 653. 1880.

[2]) Vergl. die S. 487 angegebenen Widerstandsmessungen an einer K_2CdJ_4- und $NaCl$-Lösung, bei denen beim zweiten Versuche Zusatzwiderstände des Siemensschen Rheostaten zur Verwendung kamen.

Holzklötzchen bewirkten, dass die Böden der Kästen um einige Centimeter von einander entfernt waren.

Die Temperatur wurde an einem in Zehntelgrade eingeteilten Thermometer abgelesen, dessen Kugel mit dem mittleren Teile des Widerstandsgefässes in Berührung war. Der Eispunkt des Thermometers wurde fünfmal bestimmt. Als Korrektionen ergaben sich $-0{\cdot}61^0$, $-0{\cdot}55^0$, $-0{\cdot}50^0$, $-0{\cdot}55^0$, $-0{\cdot}53^0$. Der grösste Unterschied zwischen zwei auf einander folgenden Korrektionen betrug demnach $0{\cdot}06^0$.

Ausserdem befand sich in dem äusseren Gefässe ein in ganze Grade eingeteiltes Thermometer, um dieses Bad bequem auf konstanter Temperatur halten zu können.

Die Kalibrierung des Brückendrahtes geschah nach der von Strouhal und Barus[1]) angegebenen Methode. Zehn gleiche Widerstände von Neusilberdraht, welche auf Brettern zickzackförmig aufgezogen waren, wurden dabei benutzt, so dass zuerst für zehn Stellen des Drahtes die Korrektionen gewonnen waren. Zwischen diesen wurden noch 73 Korrektionen mit Hilfe grosser Vergleichungswiderstände zweier Siemensschen Rheostaten ermittelt. So standen für 83 Stellungen des Röllchens die Korrektionen des Brückendrahtes unmittelbar zu Gebote. Durch graphisches Auftragen der Röllcheneinstellungen als Abscissen und der Korrektionen als Ordinaten erhielt ich für die ganze Länge des Brückendrahtes die Korrektionen. Bei der Kalibrierung wurden einmal Wechselströme mit Telephon, das andere Mal konstante Ströme und ein Galvanometer angewandt. Beide Methoden lieferten annähernd übereinstimmende Resultate. Die bei der Kalibrierung durch Wechselströme angewandten Hilfswiderstände waren frei von Selbstinduktion.

Bei den Messungen wurde durch Verwendung geeigneter Vergleichungswiderstände Sorge getragen, dass die Einstellungen des Röllchens im allgemeinen nicht unter $^3/_{10}$ und nicht über $^7/_{10}$ Drahtlänge statt hatten.

Bei der Anwendung des Telephons in der Brücke machte ich mir die von Grotrian[2]) gemachten Erfahrungen zu nutze. Das Verschwinden des Grundtones und das schwache Auftreten eines Obertones beim Tonminimum habe ich ebenfalls beobachtet. Dasselbe war, wenn der Strom auch nicht ganz verschwand, so charakteristisch, dass die Einstellungen des Röllchens beim Tonminimum jedesmal rasch und bequem gelangen.

---

[1]) Wied. Ann. **10**, 326. 1880.

[2]) Grotrian 1883 S. 183—185.

Um das Tönen des Telephons auf das möglichste Minimum zu beschränken, lud ich bei den meisten Versuchen vor den einzelnen Beobachtungen nach dem von Grotrian angegebenen Verfahren die gut platinierten Elektroden mit Wasserstoff, indem ich die Elektroden als Kathode in verdünnte Schwefelsäure eintauchte. Durch Anwendung solcher mit Wasserstoff gesättigter Elektroden habe ich auch in den meisten Fällen ein vollständiges Schweigen des Telephons herbeiführen können.

Nach Grotrians Ansicht hängt das nicht vollständige Verschwinden des Tones mit der bekannten Eigenschaft des Platinmoors zusammen, energisch den Sauerstoff der Luft zu absorbieren. Dieser absorbierte Sauerstoff kann aber nicht allein das Verschwinden des Tones hindern, sondern auch wegen seiner stark oxydierenden Wirkung eine Zersetzung der gelösten Salze herbeiführen. Bekanntlich wird in einer Jodkaliumlösung durch aktiven Sauerstoff das Jod aus seiner Verbindung gedrängt.

In der That fand ich beim Eintauchen von nicht mit Wasserstoff geladenen Elektroden in eine Jodkadmium-Jodkalium-Lösung, dass sich die Lösung zuerst gelblich und nach einigen Minuten rosarot bis dunkelrot färbte. Dasselbe fand bei einer Jodkaliumlösung statt, während eine Jodkadmiumlösung diese Erscheinung nicht zeigte.

Bei mit Wasserstoff geladenen Elektroden trat die Färbung der Jodkaliumlösung erst nach mehrstündigem Gebrauch auf oder, wenn diese längere Zeit an der Luft gelegen hatte. Der absorbierte Wasserstoff hatte die Wirkung des absorbierten aktiven Sauerstoffs gewissermassen neutralisiert. Dass Wasserstoff ozonhaltigem Sauerstoff seine oxydierende Wirkung nimmt, zeigt folgender Versuch. Leitete ich durch eine Jodkaliumlösung einen elektrolytisch entwickelten Sauerstoffstrom, so wurde selbst bei schwacher Gasentwicklung das Jodkalium in Jod und Kalihydroxyd zersetzt; die gelb gefärbte Lösung bläute Stärkekleister. Leitete ich durch eine Jodkaliumlösung einen Strom von Knallgas, so trat selbst bei dichter und langer Gasentwicklung keine Zersetzung der Lösung ein.

Meine Versuche, eine Erklärung für die durch Eintauchen einer Elektrode auftretende rote Färbung der Jodkaliumlösung zu erhalten, liessen mich ein feines Reagens auf freie Chlorwasserstoffsäure auffinden; ich werde die Resultate am Schlusse dieser Arbeit in einem Anhange behandeln.

Statt die Elektroden mit Wasserstoff zu sättigen, kann man sie auch durch Eintauchen in eine Jodkaliumlösung und nachheriges Abwaschen mit Alkohol und Wasser präparieren.

Es blieb noch zu untersuchen, ob der Wasserstoff der Elektroden

Einfluss auf die Leitungsfähigkeit der Lösungen hat. Zu dem Zwecke stellte ich mit einer K_2CdJ_4-Lösung von 0·5% mehrere Versuche an; bei diesen wurden einmal Elektroden ohne Wasserstoff, das andere Mal Elektroden, welche mit Wasserstoff gesättigt waren, benutzt. Die bei der Temperatur von 18·19° angestellten Beobachtungen ergaben merklich dieselben Einstellungen des Röllchens. Bei einer gesättigten Chlornatriumlösung erzielte ich das gleiche Resultat. Demnach hatte der vom Platinmoor absorbierte Wasserstoff keinen Einfluss auf das Leitungsvermögen.

Die beiden Beobachtungsresultate lasse ich hier folgen. Bezeichne ich mit R den Vergleichungswiderstand, mit W den Widerstand der zu messenden Flüssigkeit, so erhielt ich für W folgende Werte:

	t	Elektroden	R	W
K_2CdJ_4	18·19°	mit *H*	1111 1600[1])	1596·4 1598·2 Mittel 1597·3
	18·19°	ohne *H*	1111 1600[1])	1596·7 1598·9 Mittel 1597·8
$NaCl$	18·76°	mit *H*	11 17[2])	16·864 16·948 Mittel 16·906
	18·74°	ohne *H*	11 17[2])	16·938 16·932 Mittel 16·935

Die Übereinstimmung der beobachteten Leitungswiderstände der K_2CdJ_4-Lösung ist augenfällig; die geringe Abweichung bei $NaCl$ erklärt sich zum Teil durch den Temperaturunterschied von 0·02°.

Um zu konstatieren, ob die Kapazität der Elektroden zur Beseitigung der Polarisation genügte, habe ich dem Beispiele früherer Beobachter folgend, bei der Widerstandsmessung der Schwefelsäure von maximalem Leitungsvermögen (30·4%) den primären Strom allmählich verstärkt. Indem ich der Reihe nach 2, 3, 4 bezüglich 5 Daniell zur Erzeugung

[1]) 489 Quecksilbereinheiten des Siemensschen Rheostaten.
[2]) 6 Quecksilbereinheiten des Siemensschen Rheostaten.

des primären Stroms anwandte, erhielt ich folgende Werte des Leitungswiderstandes (W):

	t	W	
H_2SO_4	18·44°	5·0170	2 Daniell
30·4%	18·44°	5·0190	3 Daniell
$s_{18} = 1·2248$	18·46°	5·0152	4 Daniell
	18·48°	5·0129	5 Daniell.

In allen vier Fällen gelang es, den Ton zum Verschwinden zu bringen. Die Zahlen lassen einen störenden Einfluss der Polarisation nicht erkennen. Denn der grösste Unterschied von 0·1% ist zum Teil schon durch die Temperaturdifferenz gegeben.

Die Widerstandskapazität des für die zu untersuchenden Lösungen benutzten Gefässes, bei Füllung desselben bis zu einer bestimmten Marke, wurde mittels reiner gesättigter Kochsalzlösung von 26·4% (spezifisches Gewicht bei 18° $s = 1·2014$) und einer Magnesiumsulfatlösung von maximalem Leitungsvermögen (Prozentgehalt 17·3%, spezifisches Gewicht bei 18° $s = 1·1875$) ermittelt. Dieselbe wurde berechnet nach der Formel

$$\gamma = W.k,$$

in welcher W den gemessenen Widerstand der Lösung und k das bekannte spezifische Leitungsvermögen bei 18° bezeichnet. Das Leitungsvermögen ist gegeben durch die Formeln von F. Kohlrausch:

$$\text{für } NaCl \; k\,10^8 = 2015 + 45·1\,(t-18),$$
$$\text{für } MgSO_4 \; k\,10^8 = 456 + 11·9\,(t-18).$$

Für die Widerstandskapazität fand ich

$$\text{mittels } NaCl\text{: } \gamma = 0·0003472,$$
$$\text{mittels } MgSO_4\text{: } \gamma = 0·0003451,$$
$$\text{im Mittel } \gamma = 0·0003461.$$

Es muss auf die Übereinstimmung der Abweichungen der Zahlen aufmerksam gemacht werden, welche Grotrian und ich für die Widerstandskapazität mittels Lösungen des $NaCl$ und $MgSO_4$ gefunden haben. Grotrian ermittelte für sein Gefäss II

$$\text{mit } NaCl \; \gamma = 0·0005838,$$
$$\text{mit } MgSO_4 \; \gamma = 0·0005804.\ ^1)$$

Die Abweichung beträgt, wie bei mir, 0·6%. Diese Übereinstimmung ist so auffallend, dass man zur Annahme berechtigt ist, dass die

[1]) Grotrian 1883. S. 182 und 183.

von F. Kohlrausch angegebenen Konstanten in den Gleichungen für k einer geringen Korrektion bedürfen.

Zur Kontrolle bestimmte ich ausserdem noch die Widerstandskapazität mittels Schwefelsäure von 30·4 % (vergl. S. 487). Doch wurde der gefundene Wert, $\gamma = 0{\cdot}0003494$, nicht in Anrechnung gebracht, da die Schwefelsäure nicht ganz chemisch rein war.

Die Lösungen.

Das Chlornatrium habe ich selbst aus chemisch reinem, saurem kohlensaurem Natron und chemisch reiner Salzsäure dargestellt. Das Magnesiumsulfat, das Jodkalium und die Kadmiumsalze wurden als chemisch rein von Dr. Th. Schuckardt in Görlitz bezogen. Das Magnesiumsulfat, Chlorkadmium und Bromkadmium, welche Spuren von Verunreinigungen enthielten, wurden zur Erzielung grösserer Reinheit umkrystallisiert. Das Chlorkadmium zeigte geringe, und in konzentrierteren Lösungen mit Rhodankalium nachweisbare Spuren von Eisen, das Bromkadmium enthielt Spuren von Mangan, welches sich bei der Elektrolyse einer konzentrierten Lösung an der Anode als schwacher Beschlag kundgab. In den übrigen Salzen konnten qualitativ Verunreinigungen nicht nachgewiesen werden.

Die verdünnten Lösungen stellte ich aus einer konzentrierteren durch Vermischen mit destilliertem Wasser nach bestimmten Gewichtsverhältnissen her. Der Prozentgehalt der konzentrierten Lösungen wurde ausser durch das spezifische Gewicht teils auf dem gewöhnlichen Wege der quantitativen Analyse, teils durch das namentlich von Classen[1]) ausgebildete elektrolytische Verfahren ermittelt.

Aus dem spezifischen Gewichte bei 18° leitete ich den Prozentgehalt mit Benutzung der von Grotrian[2]) gewonnenen Resultate durch graphische Interpolation ab.

Bei der elektrolytischen Bestimmung leisteten mir die Herren Professor Dr. Classen, Realgymnasiallehrer Engels und Chemiker Dr. Brand[3]) in freundlicher Weise Beihilfe.

Bei den Lösungen der Haloidsalze $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2 habe ich den Gehalt durch Chlor-, Brom- und Jodbestimmungen mittels salpeter-

[1]) Classen, Quantitative chem. Analyse durch Elektrolyse. 2. Aufl. S. 65. Berlin, Jul. Springer 1886.

[2]) Grotrian 1883. S. 193.

[3]) A. Brand, Zeitschr. für analyt. Chemie, **28**, 591. 1889.

sauren Silbers und bei $CdSO_4$ durch Schwefelsäurebestimmung mittels Chlorbaryum ermittelt.

Der Prozentgehalt der Lösung des $Cd(NO_3)_2$ wurde ausser durch Bestimmung des spezifischen Gewichts nur auf elektrolytischem Wege festgesetzt. Den Gehalt der Lösung des Doppelsalzes K_2CdJ_4 habe ich durch Abwägen der sorgfältig getrockneten einfachen Salze nach äquivalenten Mengen CdJ_2 und $2\,KJ$ und Wasser gefunden.

Die Molekülzahl m der Lösungen wurden berechnet nach der Formel

$$m = \frac{10\,P s_{18}}{A},$$

in welcher P den Prozentgehalt, d. h. das Gewicht des trockenen Salzes in 100 Gewichtsteilen der Lösung, s_{18} das spezifische Gewicht bei 18° und A das elektrochemische Molekulargewicht bezeichnet.

II. Die Messungen.

Zunächst bestimmte ich, von der verdünntesten Lösung anfangend, mittels des Pyknometers das spezifische Gewicht bei zwei Temperaturen und berechnete aus den gefundenen Werten das spezifische Gewicht bei 18°; zuweilen gelang es mir, das spezifische Gewicht bei 18° direkt zu bestimmen.

Bei den Widerstandsmessungen, welche ich bei ungefähr 18° und 26° anstellte, verfuhr ich folgendermassen. Nachdem ich das Bad 25—30 Minuten auf gleichbleibender Temperatur gehalten hatte, was mir bis auf einige Hundertstel-Grad fast immer gelang, beobachtete ich die Walzeneinstellungen unter Benutzung verschiedener Vergleichungswiderstände; aus den erhaltenen Widerständen berechnete ich in jedem einzelnen Falle das Leitungsvermögen $\left(k = \frac{\gamma}{W}\right)$ und nahm aus den so gefundenen Leitungsvermögen bei einer bestimmten Temperatur das Mittel. Letzteres ist aus drei Einzelbestimmungen abgeleitet.

Bei diesem Verfahren hatte ich nicht nur für die Ablesung der Röllcheneinstellungen, sondern auch für die Berechnung eine sichere Kontrolle. Durch lineare Interpolation erhielt ich dann das Leitungsvermögen bei 18°.

Bei der Berechnung der interpolierten Werte des spezifischen Gewichts und des Leitungsvermögens wurden immer eine, bezüglich zwei Ziffern mehr, als angegeben sind, benutzt.

Zur besseren Veranschaulichung des Beobachtungsverfahrens sollen hier die Messungen einer $CdCl_2$-Lösung vom Gehalt $m = 0{\cdot}0849$ angegeben werden.

Es bezeichne t die Temperatur, bei der die Beobachtung angestellt wurde, R den Vergleichungswiderstand, a die korrigierte Ablesung der Röllcheneinstellung, W den berechneten Widerstand der Lösung und k ihr spezifisches Leitungsvermögen; letzteres ist, um viele Dezimalstellen zu vermeiden, mit 10^8 multipliziert.

t	R	a	W	$k10^8$	Mittel von $k10^8$
17·68°	1000	4·5618	838·78	41·262	41·261
	1100	4·3265	838·77	41·263	
	1111	4·3025	838·91	41·256	
25·78°	1000	4·1490	709·04	48·812	48·799
	1100	3·9206	709·32	48·793	
	1111	3·8970	709·35	48·791	
					Mittel bei 18° 41·56.

Bei den Widerstandsmessungen der konzentrierteren Lösungen bei höheren Temperaturen habe ich zuerst den Widerstand der Lösung bei 18° bestimmt. Darauf wurde, von etwa 70° anfangend, eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Die letzte Messung erfolgte wieder bei 18°.

Die doppelt, am Anfang und Ende angestellten Beobachtungen bei 18° gaben mir eine Kontrolle über die Veränderung des Leitungsvermögens bei derselben Temperatur. Die Konzentration der Lösungen nahm nämlich infolge der hohen Temperaturen durch das Verdampfen etwas zu, besonders da die Messungen an einer Lösung mehrere Stunden in Anspruch nahmen.

Aus beiden Beobachtungen bei 18° habe ich das Mittel in Anrechnung gebracht. Die Zunahme des Leitungsvermögens überstieg das Mittel nie um 0·5%. So fand ich das Leitungsvermögen einer $CdCl_2$ Lösung von 16·06% bei 18° im Anfang der Versuchsreihe

$$k_{18}\,10^8 = 230{\cdot}5$$

am Schlusse $k_{18}\,10^8 = 232{\cdot}1$ oder

im Mittel $k_{18}\,10^8 = 231{\cdot}3$.

Die grösste Abweichung vom Mittel ergab sich bei der Lösung des Doppelsalzes K_2CdJ_4 von 16·77%, nämlich 0·5%.

III. Die Resultate der Beobachtungen.

1. Die verdünnten Lösungen.

In der Tabelle I gebe ich eine Übersicht der Beobachtungsresultate der verdünnten Salzlösungen. P bezeichnet den Prozentgehalt, m die Molekülzahl, s das spezifische Gewicht bei der Temperatur τ, s_{18}, bei der Temperatur 18°, k das elektrische Leitungsvermögen bei der Temperatur t bezogen auf Quecksilber, k_{18} bei 18°, $\frac{\Delta k}{k_{18}}$ den Temperaturkoeffizienten, d. h. die Zunahme des Leitungsvermögens bei 22° in Teilen des Leitungsvermögens bei 18°. In der letzten Kolumne sind die Zahlen der molekularen Leitungsvermögen $\frac{k_{18}}{m}$ zusammengestellt, um über das Wachsen dieser wichtigen Grösse mit abnehmender Molekülzahl eine Übersicht zu liefern.

Die Zahlen, welche Grotrian für die einprozentigen Lösungen und für die 0·282prozentige Kadmiumsulfatlösung gefunden hat, habe ich in Klammern beigefügt. Dieselben sind aus Grotrians[1]) Tabellen I und II entnommen und meinen Prozentzahlen möglichst nahe gewählt.

Um Nullen hinter dem Dezimalkomma zu vermeiden, sind die Molekülzahlen m mit 1000, die Leitungsvermögen k und die molekularen Leitungsvermögen $\frac{k}{m}$ mit 10^8 multipliziert.

Tabelle I.

	P	1000 m	τ	s_t	s_{18}	t	$k_t 10^8$	$k_{18} 10^8$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	$\frac{k_{18}}{m \cdot 10^8}$
$CdCl_2$	0·0503%	5·512	17·59°	0·99920	0·99910	17·59°	4·556	4·60	0·0231	835
			24·27°	0·99781		26·29°	5·482			
	0·0999%	10·95	17·70°	0·99964	0·99958	17·58°	8·241	8·34	0·0226	761
			22·06°	0·99833		25·28°	9·693			
	0·200%	21·94	18·31°	1·00038	1·00044	17·28°	14·26	14·5	0·0231	660
			24·00°	0·99920		25·59°	16·94			
	0·399%	43·89	16·86°	1·00239	1·0022	17·60°	24·50	24·7	0·0227	563
			24·21°	1·00083		25·79°	29·10			
	0·599%	66·00	17·45°	1·00406	1·0039	17·25°	33·12	33·8	0·0224	512
			25·12°	1·00238		26·38°	40·03			
	0·769%	84·88	17·58°	1·00580	1·0057	17·68°	41·25	41·6	0·0224	450
			21·76°	1·00496		25·78°	48·80			
	0·997%	110·2	17·55°	1·00754	1·0075	17·82°	48·98	49·2	0·0222	447
			19·65°	1·00713		25·87°	58·10			
	(1·00%)	110·5	18°	—	1·0076	18°	—	51·1	0·0222	462)

[1]) Grotrian 1883 S. 190—193.

	P	1000 m	t	s_t	s_{18}	t	$k_t \cdot 10^8$	$k_{18}10^8$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	$\frac{k_{18}}{m \cdot 10^8}$
$CdBr_2$	0·0324%	2·386	17·90°	0·99901	0·99900	17·29°	2·110	2·15	0·0235	899
			22·75°	0·99702		24·47°	2·523			
	0·0748%	5·517	17·23°	0·99949	0·99935	17·29°	4·297	4·37	0·0237	792
			21·50°	0·99863		25·76°	5·174			
	0·154%	11·34	17·67°	1·00008	1·00002	17·47°	7·737	7·84	0·0239	691
			23·15°	0·99896		26·05°	9·342			
	0·253%	18·67	17·23°	1·00119	1·0010	17·54°	11·52	11·6	0·0237	623
			22·95°	0·99986		25·85°	13·81			
	0·506%	37·43	18·07°	1·00308	1·0031	17·54°	19·59	19·8	0·0238	529
			22·65°	1·00212		25·84°	23·50			
	1·013%	75·15	18°		1·0075	17·60°	33·01	33·3	0·0233	443
						25·90°	39·51			
	(1·010%	75·1	18°		1·0073	18°		34·4	0·0232	458)
CdJ_2	0·0429%	2·35	17·68°	0·99915	0·99908	17·47°	1·923	1·95	0·0257	829
			22·88°	0·99807		26·00°	2·349			
	0·100%	5·50	17·55°	0·99965	0·99956	17·73°	3·800	3·83	0·0261	696
			22·91°	0·99363		25·20°	4·547			
	0·204%	11·20	17·76°	1·00052	1·0005	17·52°	6·516	6·60	0·0262	589
			22·79°	0·99948		25·70°	7·931			
	0·399%	21·95	17·40°	1·00223	1·0021	17·67°	10·60	10·7	0·0264	486
			24·30°	1·00082		25·29°	12·75			
	0·600%	33·02	18°		1·0038	17·97°	14·08	14·1	0·0266	427
						25·95°	17·09			
	0·800%	44·11	17·44°	1·00564	1·0056	17·70°	16·89	17·0	0·0270	386
			23·11°	1·00442		25·64°	20·54			
	1·00%	55·22	18°		1·0072	17·82°	19·56	19·7	0·0271	356
						25·76°	23·85			
	(1·00%	55·22	18°		1·0071	18°		19·7	0·0274	356)
K_2CdJ_4	0·0328%	0·942	18°		0·99895	17·47°	1·866	1·90	0·0226	2016
						26·07°	2·234			
	0·0596%	1·713	18°		0·99921	17·84°	3·304	3·32	0·0231	1935
						25·96°	3·926			
	0·0804%	2·310	18°		0·99938	17·70°	4·288	4·32	0·0228	1869
						25·65°	5·070			
	0·100%	2·872	17·12°	0·99962	0·99945	17·41°	5·188	5·26	0·0229	1831
			21·82°	0·99872		26·75°	6·313			
	0·250%	7·191	18°		1·0007	19·26°	12·18	11·8	0·0233	1645
						25·86°	14·00			
	0·500%	14·41	18°		1·0027	18·19°	21·67	21·6	0·0231	1498
						25·97°	25·56			
	1·003%	29·23	17·32°	1·0068	1·0067	17·73°	38·27	38·5	0·0234	1317
			20·63°	1·0061		26·47°	46·13			
	(1·00%	29·1	18°		1·0065	18°		38·1	0·0235	1310)
$Cd(NO_3)_2$	0·0492%	4·179	17·57°	0·99912	0·99904	17·56°	3·909	3·95	0·0234	935
			21·14°	0·99839		26·19°	4·709			
	0·100%	8·492	18°		0·99945	17·33°	7·592	7·59	0·0233	894
						25·85°	9·091			
	0·249%	21·23	17·34°	1·0008	1·0007	17·55°	18·04	18·1	0·0227	853
			20·22°	1·0002		25·77°	21·41			
	0·464%	39·51	18°		1·0025	17·97°	32·48	32·5	0·0230	823
						25·71°	38·06			
	0·952%	81·46	18°		1·0065	17·39°	61·82	62·7	0·0222	769
						25·52°	73·15			
	(1·014%	86·8	18°		1·0070	18°		65·2	0·0226	751)

	p	$1000\,m$	τ	s_τ	s_{18}	t	$k_t \cdot 10^8$	$k_{18}10^8$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	$\frac{k_{18}}{m \cdot 10^8}$
$CdSO_4$	0·0289%	2·779	17·29°	0·99908	0·99893	17·67°	2·280	2·30	0·0230	827
			23·65°	0·99776		25·87°	2·713			
	0·0498%	4·820	18°		0·99915	17·27°	3·564	3·62	0·0230	750
						26·20°	4·298			
	0·0999%	9·610	18°		0·99961	17·67°	6·383	6·43	0·0222	668
						25·86°	7·550			
	(0·282%	27·2	18°		1·0015	18°		14·3	0·0221	526)
	0·495%	47·92	18°		1·0034	17·15°	21·85	22·24	0·0211	459
						26·65°	25·82			
	0·981	95·43	18°		1·0084	18·01°	37·82	37·82	0·0207	396
						27·75°	43·88			
	(1·011	98·3	18°		1·0085	18°		38·90	0·0210	396)

Die Tabelle II enthält für abgerundete Molekülzahlen die Leitungsvermögen und die entsprechenden Werte der molekularen Leitungsvermögen. Die miteingetragenen Werte Grotrians sind der Tabelle III der angegebenen Abhandlung entnommen [1]).

Die abgerundeten Zahlen bilden das Mittel aus fünf graphischen Darstellungen; beim Konstruieren der Kurven habe ich die beobachteten Zahlen wiederholt aufgetragen (m als Abscissen und $k10^8$ als Ordinaten) und die gefundenen Punkte ungebunden mit freier Hand verbunden, wobei ich den Kurvenbogen bis zum Anfangspunkte des Koordinatensystems durchzog.

Die Zahlen, aus denen für eine abgerundete Molekülzahl das Mittel genommen wurde, weichen von diesem um höchstens 1% ab. Die mit einem * versehenen Zahlen liegen merklich unterhalb der von mir noch angewandten Verdünnungen und sind daher weit weniger genau als die übrigen Zahlen.

Die Molekülzahlen und Leitungsvermögen der KJ-Lösungen habe ich den Beobachtungen von F. Kohlrausch [2]) entnommen. In der Tabelle II gebe ich ausserdem eine Zusammenstellung der Summe der Leitungsvermögen von CdJ_2 und $2KJ$.

Über die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Molekülzahl geben die Kurven der Figur 1 eine allgemeine Übersicht. Die Molekülzahlen sind als Abscissen und die mit 10^8 multiplizierten Leitungsvermögen als Ordinaten aufgetragen. Die Punkte, die den Zahlen Grotrians entsprechen, sind durch einen Kreis kenntlich gemacht.

[1]) Grotrian 1883 S. 194.

[2]) Wied. Ann. **26**, 188. 1885.

Tabelle II.

	m	$10^8 . k_{18}$	$\frac{10^8 . k_{18}}{m}$
$^1/_2\ CdCl_2$	0·001	0·979	979*
	0·002	1·874	937*
	0·005	4·225	845
	0·01	7·730	773
	0·02	13·94	697
	0·05	27·24	584
	0·1	46·81	468
Grotrian	0·1	47·40	474
„	0·2	77·0	385
„	0·5	143	286
„	1	206	206
$^1/_2\ CdBr_2$	0·001	0·962	962*
	0·002	1·840	920
	0·005	4·02	804
	0·01	7·09	709
	0·02	12·29	615
	0·05	24·29	486
Grotrian	0·1	40·4	404
„	0·2	65·4	327
„	0·5	117	234
„	1	168	168
$^1/_2\ CdJ_2$	0·001	0·916	916*
	0·002	1·718	859
	0·005	3·585	717
	0·01	6·09	609
	0·02	9·96	498
	0·05	18·36	367
Grotrian	0·1	27·8	278
„	0·2	43·7	219
„	0·5	84·9	170
„	1	142	142
KJ	0·001	1·203	1203
	0·002	2·394	1197
	0·005	5·90	1180
	0·01	11·61	1161
	0·02	22·8	1140
	0·05	55·1	1102
	0·1	107	1070
	0·5	498·5	997
	1	908	968
$^1/_2\ Cd(NO_3)_2$	0·001	1·013	1013*
	0·002	1·982	991*
	0·005	4·66	932
	0·01	8·84	884
	0·02	17·18	859
	0·05	40·0	800
Grotrian	0·1	73·2	732
„	0·2	135	675
„	0·5	297	594
„	1	504	504

	m	$10^8 . k_{18}$	$\frac{10^8 . k_{18}}{m}$
$^1/_2\,CdSO_4$	0·001	0·895	895*
	0·002	1·705	852
	0·005	3·765	753
	0·01	6·67	667
	0·02	11·40	570
	0·05	22·80	456
	0·1	39·9	399
Grotrian	0·2	67·1	336
„	0·5	135	270
„	1	221	221
$^1/_2\,K_2CdJ_4$	0·0006	1·226	2040*
	0·001	2·005	2005
	0·002	3·78	1890
	0·005	8·62	1724
	0·01	15·65	1565
	0·02	28·54	1427
	0·05	57·16	1144
Grotrian	0·1	104	1040
„	0·2	188	940
„	0·5	415	830
„	1	758	758
$^1/_2\,(K_2J_2 + CdJ_2)$	0·001	2·119	2119
	0·002	4·112	2056
	0·005	9·485	1897
	0·01	17·70	1770
	0·02	32·76	1638
	0·05	73·46	1469
	0·1	134·8	1348
	0·5	583·9	1169
	1	1110	1110

Zur Vergleichung des Leitungsvermögens der K_2CdJ_4-Lösungen mit der Summe des Leitungsvermögens der Komponenten $2KJ$ und CdJ_2 habe ich die Kurve für KJ und die für die Summe der Leitungsvermögen von $KJ + {}^1/_2\,CdJ_2$ mit eingetragen.

In den Kurven der Figur 2 und Figur 3 ist ein grösserer Massstab angewandt. Dieselben geben uns ein Bild über den Verlauf des Leitungsvermögens sehr verdünnter Lösungen. In Figur 2 ist noch die Kurve für $^1/_2\,ZnSO_4$ nach F. Kohlrausch mit eingetragen, weil, wie schon Grotrian hervorgehoben,[1]) die Leitungsvermögen von $CdSO_4$ und $ZnSO_4$ bei gleicher Molekülzahl wenig verschieden sind.

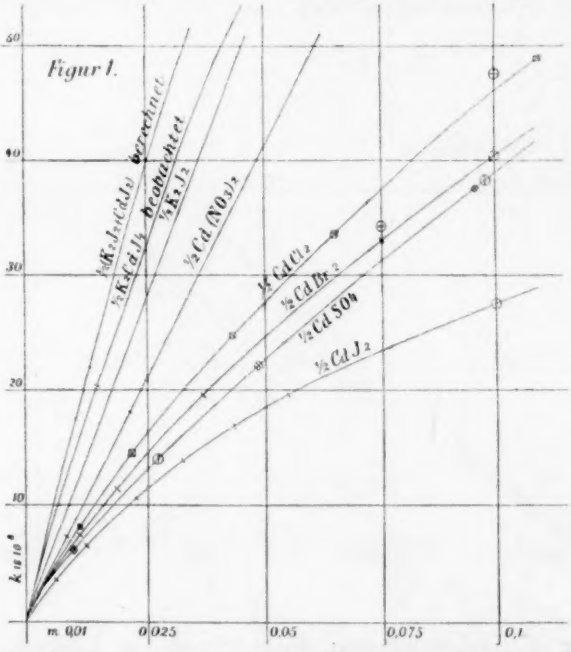
Das Leitungsvermögen.

Die von mir gefundenen Zahlen des Leitungsvermögens schliessen sich, wie man aus den Tabellen und der Figur 1 ersieht, denen Gro-

[1]) Grotrian 1883 S. 195—196.

trians gut an. Ausgenommen sind die etwa einprozentigen Lösungen von $CdCl_2$ und $CdBr_2$, während die spezifischen Gewichte gleich sind. Jedenfalls sind die Abweichungen auf die Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen, welche in den von mir untersuchten Salzen waren.

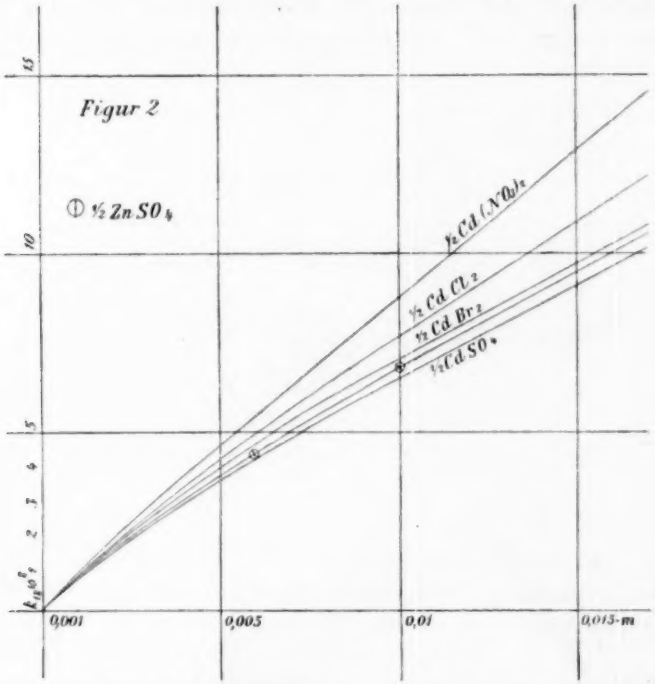
Für $CdCl_2$ erfährt diese Erklärung durch folgenden Versuch eine Bestätigung. Da von den früheren Versuchen von Grotrian noch Reste der Chlorkadmiumlösungen vorhanden waren, so untersuchte ich eine solche Lösung chemisch auf Reinheit. Qualitativ waren keine Verunreinigungen, auch nicht Spuren von Eisen, nachzuweisen. Um nun zu ermitteln, ob sich das Leitungsvermögen der Restlösung während der



fünf Jahre, in denen sie in einer Stöpselflasche aufbewahrt worden war, nicht verändert hatte, bestimmte ich durch eine spezifische Gewichtsbestimmung den Prozentgehalt derselben. Dieser betrug, dem spezifischen Gewichte $s_{18}=1{\cdot}2090$ entsprechend, $20{\cdot}46\,\%$. Als Leitungsvermögen dieser Lösung bei 18° wurde $k_{18}10^8=277{\cdot}3$ gefunden. Durch lineare Interpolation aus den Zahlen Grotrians der $CdCl_2$-Lösung von $20\,\%$ ($k_{18}10^8=277$) und von $21{\cdot}6\,\%$ ($k_{18}10^8=278$) ergab sich das Leitungsvermögen in absoluter Übereinstimmung $k_{18}10^8=277{\cdot}3$. Eine frühere Lösung von $CdBr_2$ stand mir für eine Untersuchung nicht zu Gebote.

Die Kurven der Figuren 1, 2 und 3 nehmen alle selbst in sehr verdünnten Lösungen einen regelmässigen Verlauf; irgend welche auffällige Erscheinungen, die auf eine Zersetzung der Salze oder aussergewöhnliche Gruppierung der Moleküle schliessen könnten, treten an keiner Stelle auf.

Die aus der Summe der Leitungsvermögen von KJ und CdJ_2 erhaltenen Zahlen nähern sich, wie man aus Figur 3 ersehen kann, in sehr verdünnten Lösungen allmählich den beobachteten Leitungsver-

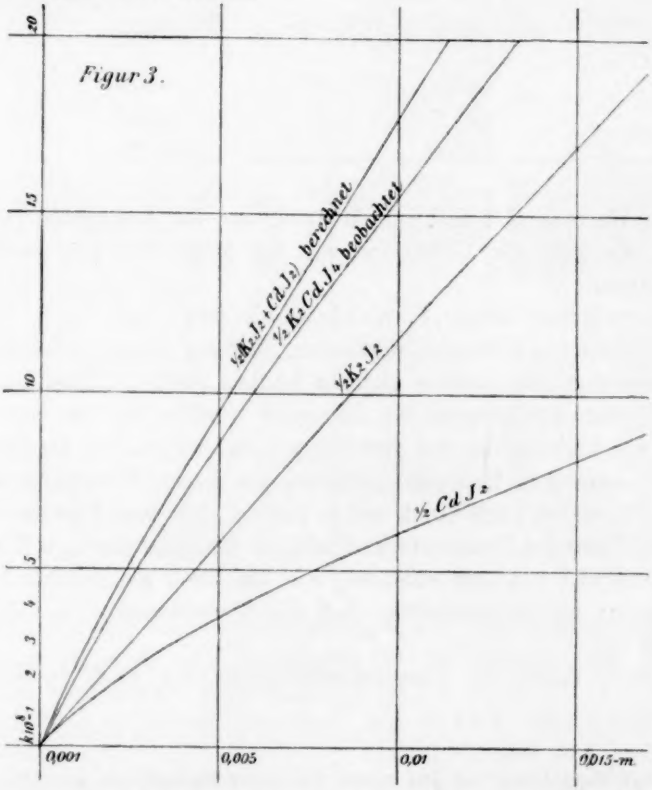


mögen der K_2CdJ_4-Lösungen; doch scheint ein Zusammenfallen der beiden Kurven $^1/_2 K_2 CdJ_4$ und $^1/_2 (K_2J_2 + CdJ_2)$ erst bei äusserster Verdünnung einzutreten, wie auch Grotrian schon hervorgehoben hat.[1])

Grotrians Behauptung, dass die Kurven für KJ und K_2CdJ_4 sich schneiden, indem bei stark verdünnten Lösungen das KJ ein kleineres, bei konzentrierten Lösungen ein grösseres Leitungsvermögen besitzt als das Doppelsalz,[2]) findet auch durch meine Versuche eine Bestätigung.

[1]) Grotrian 1883 S. 202.
[2]) Grotrian 1883 S. 200.

Der Temperaturkoeffizient verändert sich bei den einzelnen Salzen mit der Konzentration sehr verschieden. Bei $CdCl_2$, $Cd(NO_3)_2$ und $CdSO_4$ nimmt derselbe im Ganzen mit wachsender Molekülzahl ab, während er bei CdJ_2 und K_2CdJ_4 zugleich mit der Molekülzahl zunimmt; bei $CdBr_2$ bleibt derselbe fast unverändert. Es scheinen demnach die reziproken Beziehungen zwischen dem Temperaturkoeffizienten und dem Leitungsvermögen, auf welche Grotrian für Kadmiumsalze aufmerksam gemacht hat,[1]) bei den verdünnten Lösungen der Kadmiumsalze nicht ganz zu bestehen.



Aus den von Grotrian[2]) und mir gefundenen Zahlen der Temperaturkoeffizienten ergiebt sich bei den einzelnen Salzen folgender Verlauf der Temperaturkoeffizienten mit zunehmender Konzentration. Die Temperaturkoeffizienten der Lösungen von $CdCl_2$, $CdBr_2$, $Cd(NO_3)_2$ und

[1]) Grotrian 1883 S. 195 und Figur 1a.
[2]) Grotrian 1883 S. 194 Tabelle III.

$CdSO_4$ nehmen zuerst mit wachsender Konzentration ab und später wieder zu, die von CdJ_2 und K_2CdJ_4 nehmen zuerst zu und später ab, und bei CdJ_2 tritt von etwa 20% an auffallender Weise wieder ein Wachsen desselben ein.

In den verdünntesten Lösungen sind die Temperaturkoeffizienten nur wenig von einander verschieden, so dass bei äusserster Verdünnung eine Annäherung des Temperaturkoeffizienten an einen bestimmten Grenzwert stattzufinden scheint. Angenähert sind diese Grenzwerte gegeben durch folgende Zahlen:

Für $CdCl_2$ Grenzwert von $\frac{\Delta k}{k_{18}}$ 0·0229,
„ $CdBr_2$ „ „ „ 0·0238,
„ $Cd(NO_3)_2$ „ „ „ 0·0231,
„ $CdSO_4$ „ „ „ 0·0230.

Die Werte sind berechnet als Mittel aus den drei ersten Beobachtungen, die Zahl für $CdSO_4$ ist nur das Mittel der zwei ersten Beobachtungen.

Schon früher haben F. Kohlrausch und Grotrian[1]) in ihrer gemeinschaftlichen Arbeit hervorgehoben, „dass auf verdünnte Salzlösungen die Temperatur einen nahezu gleichen Einfluss ausübt". Dass die Werte der Temperaturkoeffizienten bei äusserster Verdünnung für eine grosse Anzahl von Elektrolyten von dem Temperaturkoeffizienten der Fluidität, d. i. der reziproken Reibungskonstanten des reinen Wassers wenig abweichen,[2]) erfährt auch durch meine Zahlen eine neue Bestätigung.

Die Werte der Temperaturkoeffizienten der einprozentigen Lösungen Grotrians und von mir stimmen, wie ein Blick auf Tabelle I zeigt, gut überein; am bedeutendsten sind die Abweichungen bei $Cd(NO_3)_2$ und $CdSO_4$.

Lenz[3]) findet als Temperaturkoeffizient des CdJ_2 in Lösungen

[1]) Pogg. Ann. **154**, 215. 1875.

[2]) Auf diese Beziehung hat zuerst Grotrian aufmerksam gemacht. (Pogg. Ann. **157**, 253. 1876 und Pogg. Ann. **160**, 271. 1877). Wohl nicht mit Recht wird in mehreren namhaften Lehrbüchern allein Herr Bouty als Gewährsmann für jene Beziehung genannt. Denn dieselbe ist von ihm weit später als von Grotrian mitgeteilt. (S. Compt. rend. **98**, 362. 1884.)

[3]) Lenz, Beiblätter **7**, 399. — Lenz hat das elektrische Leitungsvermögen vieler Salze, darunter auch das des Jodkadmiums in alkoholischen und wässerigen Lösungen untersucht. Da Lenz auch die Methode von F. Kohlrausch angewandt hat, so habe ich die Lenzschen Zahlen umgerechnet und lasse sie hier,

vom Gehalt $m = 0{\cdot}0625$ bis $m = 1$ den Wert $\frac{\Delta k}{k} = 0{\cdot}0260$. Derselbe entfernt sich wenig von der von Grotrian und mir für 1prozentige Lösung ($m = 0{\cdot}0552$) gefundenen Zahl 0·0274, bezüglich 0·0271.

2. Die konzentrierteren Lösungen.

In der Tabelle III gebe ich eine Zusammenstellung der Leitungsvermögen der konzentrierteren Lösungen bei sehr verschiedenen Temperaturen.

Tabelle III.

	t	$10^8 k_{18}$		t	$10^8 k_{18}$
$CdCl_2$	18°	231·3	K_2CdJ_4	18°	454·5
$P = 16{\cdot}1\%$	31·91°	306	$P = 16{\cdot}8\%$	26·20°	540
$s_{18} = 1{\cdot}1562$	40·35°	351	$s_{18} = 1{\cdot}1432$	39·22°	675
	48·83°	397		54·50°	836
	58·28°	448		69·62°	993
	68·28°	500			
$CdBr_2$	18°	184·9	$Cd(NO_3)_2$	18°	683·2
$P = 17{\cdot}9\%$	26·10°	224	$P = 16\%$	26·10°	804
$s_{18} = 1{\cdot}1424$	37·77°	278	$s_{18} = 1{\cdot}1464$	39·47°	1003
	52·22°	339		55·34°	1246
	72°	426		70·55°	1480
CdJ_2	18°	134·6	$CdSO_4$	18°	327·6
$P = 15\%$	26·88°	164	$P = 17\%$	25·22°	380
$s_{18} = 1{\cdot}1387$	40·69°	211	$s_{18} = 1{\cdot}1833$	39·62°	476
	53·19°	252		52·20°	555
	66·45°	295		69·34°	646

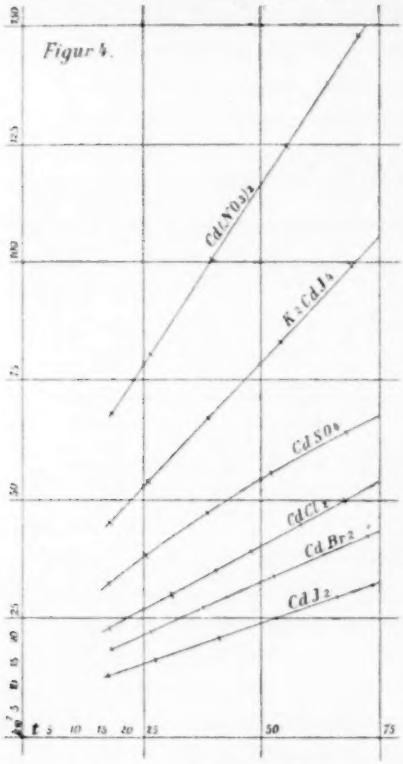
Den Verlauf der Leitungsvermögen mit der Temperatur veranschaulicht Figur 4. Die Temperatur ist als Abscisse, das Leitungsvermögen als Ordinate aufgetragen.

Die Kurven der $CdCl_2$, CdJ_2 und K_2CdJ_4 bilden fast gerade

um die Übereinstimmung derselben und der Grotrians zu zeigen, hier mit letzteren, zum Teil interpolierten Werten folgen.

m	Lenz	Grotrian
0·0625	21·5	21·6
0·125	33·5	32·6
0·250	51·0	51·3
0·5	83·3	84·9
1·0	139	142

Linien, die Kurven der $CdBr_2$ und $CdSO_4$ haben die konkave Seite nach unten; die der $Cd(NO_3)_2$ nach oben. Bei den $CdCl_2$, CdJ_2 und K_2CdJ_4 wachsen also die Leitungsvermögen proportional mit der Temperaturerhöhung; bei $CdBr_2$ und $CdSO_4$ nimmt das Leitungsvermögen verzögert, bei $Cd(NO_3)_2$ etwas beschleunigt mit der Temperatur zu.



Bei den ersteren Salzlösungen lässt sich die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur durch die lineare Gleichung

$$k_t = k_{18} + \alpha(t - 18) \qquad (1)$$

ausdrücken, dagegen muss man sich bei den anderen drei Kadmiumsalzen hierzu einer Gleichung zweiten Grades von der Form

$$k_t = k_{18} + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2 \qquad (2)$$

bedienen.

Die Tabelle IV giebt uns die Werte der mit 10^8 multiplizierten α und β an, welche ich durch Rechnung gefunden habe.

Tabelle IV.

	$k_{18} \cdot 10^8$	$\alpha \cdot 10^8$	$\beta \cdot 10^8$
$CdCl_2$	231·3	+ 5·362	—
CdJ_2	134·6	3·341	—
K_2CdJ_4	454·5	10·433	—
$CdBr_2$	184·9	5·04	— 0·017
$CdSO_4$	327·6	7·33	— 0·021
$Cd(NO_3)_2$	683·2	14·82	+ 0·0065

In der Tabelle V sind die beobachteten Zahlen und diejenigen, welche mit Benutzung der in der Tabelle IV angegebenen α und β nach Gleichung (1) bezüglich (2) berechnet wurden, zusammengestellt.

Die erste Kolumne enthält die Bezeichnung des Salzes, die zweite die Temperatur, bei der beobachtet wurde, die dritte die beobachteten, die vierte die berechneten Zahlen des Leitungsvermögens, die letzte die Differenz Δ der beiden.

Jedenfalls bietet hiernach der Verlauf des Leitungsvermögens mit der Temperatur bis etwa 70° keinerlei auffällige Erscheinungen.

Die Vermutung, dass vielleicht aus der Änderung des Leitungsvermögens innerhalb weiter Temperaturgrenzen sich Schlüsse auf Änderung in der Konstitution der elektrolytischen Moleküle ziehen liessen, bestätigt sich demnach nicht.[1])

Tabelle V.

	t	$k\,10^8$ beob.	$k\,10^8$ ber.	Δ
$CdCl_2$	18°	231·3	231·3	0
	31·91°	306	306	0
	40·35°	351	351	0
	48·83°	397	397	0
	58·28°	448	447	− 1
	68·28°	500	501	+ 1
CdJ_2	18°	134·6	134·6	0
	26·88°	164	164	0
	40·69°	211	210	− 1
	53·13°	252	252	0
	66·45°	295	296	+ 1
K_2CdJ_4	18°	454·5	454·5	0
	26·20°	540	540	0
	39·22°	675	676	+ 1
	54·50°	836	835	− 1
	69·62°	993	993	0
$CdBr_2$	18°	184·9	184·9	0
	26·10°	224	224	0
	37·77°	278	278	0
	52·22°	339	338	− 1
	72°	426	428	+ 2
$CdSO_4$	18°	327·6	327·6	0
	25·22°	380	379	− 1
	39·62°	476	476	0
	52·20°	555	555	0
	69·34°	648	648	+ 1
$Cd(NO_3)_2$	18°	683·2	683·2	0
	26·10°	804	804	0
	39·47°	1003	1004	+ 1
	55·34°	1246	1246	0
	70·55°	1480	1479	− 1

[1]) Diese Arbeit S. 483.

In der folgenden Tabelle VI gebe ich eine Zusammenstellung der von Grotrian und mir gefundenen Werte der Leitungsvermögen für die konzentrierteren Lösungen. Die nicht unbeträchtlichen Abweichungen bei $CdCl_2$ und $CdBr_2$ erklären sich bei ersterem Salze jedenfalls (s. S. 489), wahrscheinlich auch bei $CdBr_2$, durch nicht ganz vollkommene Reinheit meiner Präparate. Die bereits Seite 499 besprochenen Abweichungen bei beiden Salzen in verdünnten Lösungen sind übrigens weitaus genügend, so dass bei den von mir untersuchten Lösungen stärkster Verdünnung der Einfluss von Verunreinigungen kaum merklich sein dürfte.

Tabelle VI.

	m	Leitungsverm.		Abweichung in Proz.
		Grotrian	W.	
$CdCl_2$	2·04	266	231	— 13%
$CdBr_2$	1·51	203	185	— 8·8%
CdJ_2	0·934	135	135	0
K_2CdJ_4	0·551	451	455	+ 0·9%
$Cd(NO_3)_2$	1·55	665	683	+ 2·6%
$CdSO_4$	1·94	330	228	— 0·6%

IV. Die molekularen Leitungsvermögen und die Beweglichkeiten.

Aus Tabelle I geht hervor, dass mit abnehmender Konzentration die molekularen Leitungsvermögen $\frac{10^8 k_{18}}{m}$ ähnlich, wie bei anderen Salzen zweiwertiger Metalle fortwährend zunehmen.

Nach F. Kohlrausch[1]) lässt sich das Leitungsvermögen verdünnter Lösungen darstellen durch die Gleichung

$$k_{18} = \lambda m - \lambda' m^2. \qquad (1)$$

In Tabelle VII sind die Werte für λ und λ', berechnet nach der Gleichung (1) aus den Werten der Leitungsvermögen für $m = 0{\cdot}002$ und $0{\cdot}005$ und $m = 0{\cdot}005$ und $0{\cdot}01$, zusammengestellt. Die Kolumnen 5 und 6 enthalten die Molekülzahlen, bezüglich die molekularen Leitungsvermögen $\frac{10^8 k_{18}}{m}$ für die verdünntesten Lösungen, welche untersucht wurden.

[1]) Vergl. S. 481.

Tabelle VII.

	Ber. aus $m = 0.002$ u. 0.005		Ber. aus $m = 0.005$ u. 0.01		Beobachtet bei	
	$\lambda\ 10^8$	$\lambda'\ 10^8$	$\lambda\ 10^8$	$\lambda'\ 10^8$	m	$\frac{10^8 k}{m}$
	1	2	3	4	5	6
$^1/_2\ CdCl_2$	998	30667	914	14400	0·00551	835
$^1/_2\ CdBr_2$	997	38667	899	19000	0·00239	899
$^1/_2\ CdJ_2$	954	47333	825	21600	0·00235	829
$^1/_2\ K_2CdJ_4$	2001	55333	1883	31800	0·000940	2016
$^1/_2\ Cd(NO_3)_2$	1029	19333	980	9600	0·00418	935
$^1/_2\ CdSO_4$	918	33000	839	17200	0·00278	827

Es müssten, wenn die Gleichung (1) für die verdünnten Lösungen der Kadmiumsalze strenge Gültigkeit hätte, die Zahlen der Kolumnen 1 und 3 übereinstimmen, was indessen nicht der Fall ist. Die Abweichung beträgt beim Kadmiumnitrat 4·8 % und beim Kadmiumjodid sogar 13·5 %.

Besonders hervorgehoben werden muss, dass die aus meinen Beobachtungen erhaltenen molekularen Leitungsvermögen $\frac{10^8 k_{18}}{m}$ der verdünntesten Lösungen und daher auch selbstredend die von mir nach der Formel (1) von F. Kohlrausch berechneten molekularen Leitungsvermögen λ erheblich grösser sind, als die, welche Grotrian mit Hilfe derselben Gleichung aus $m = 0{\cdot}5$ und 1 gefunden hat.

F. Kohlrausch hat noch eine andere Beziehung angegeben, welche zwischen dem Leitungsvermögen und der Molekülzahl m besteht.[1]) Darnach lässt sich das molekulare Leitungsvermögen angenähert darstellen durch die Gleichung

$$\frac{k}{m} = A - B\, m^{1/3}. \qquad (2)$$

Die Konstanten A und B sind für jedes Salz verschieden und A bezeichnet das molekulare Leitungsvermögen sehr verdünnter Lösungen.

Zwar hat F. Kohlrausch die Gültigkeit innerhalb sehr grosser Grenzen von $m = 0{\cdot}0001$ bis $m = 1$ nur für die einwertigen Salze angenommen, aber nach der graphischen Darstellung von F. Kohlrausch scheint mir die obige Gleichung auch für die anderen Salze innerhalb engerer Grenzen sehr wohl brauchbar zu sein. In der That ergaben die Bestimmung der Konstanten A und B bei $ZnCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ und $ZnSO_4$ aus den Zahlen von F. Kohlrausch für $m = 0{\cdot}005$ und

[1]) F. Kohlrausch 1885 S. 200.

$m = 0{\cdot}01$ und die Berechnung der molekularen Leitungsvermögen mittels dieser Konstanten für niedrigere Konzentrationen Werte, welche mit denen von F. Kohlrausch ziemlich gut übereinstimmen.

In der folgenden Tabelle VIII gebe ich eine Übersicht der berechneten Zahlen. Die ersten beiden Kolumnen enthalten die Werte von $A10^8$ und $B10^8$, die zweite Zahl der Kolumne 2 stellt den Logarithmus von $B10^8$ dar, die dritte Kolumne enthält die Molekülzahl, die vierte den von F. Kohlrausch beobachteten Wert von $\frac{10^8 k}{m}$ und die fünfte den nach der Gleichung (2) aus den Konstanten A und B von mir berechneten Wert $\frac{10^8 k}{m}$, die letzte Kolumne endlich giebt uns die Abweichung beider Grössen in Prozenten. Die Abweichungen der beobachteten und der berechneten Zahlen $\frac{10^8 k}{m}$ sind nicht bedeutend, so dass sich nach der Gleichung (2) anscheinend die Grenzen A der molekularen Leitungsvermögen $\frac{k}{m}$ berechnen lassen.

Tabelle VIII.

	$A\,10^8$	$B\,10^8$	m	$\frac{10^8 k}{m}$		Δ
				F. K.	ber.	
	1	2	3	4	5	6
$\frac{1}{2}\,ZnCl_2$	1080	765	0·002	979	984	0·5%
		$log\,B\,10^8$	0·001	994	1003	0·9%
		2·88365	0·0001	1029	1044	1·4%
			0·00001	1036	1064	2·6%
$\frac{1}{2}\,Ba(NO_3)_2$	1130	832	0·002	1033	1025	0·8%
		$log\,B\,10^8$	0·001	1054	1047	0·7%
		2·92037	0·0001	1096	1091	0·5%
			0·00001	1114	1112	0·2%
$\frac{1}{2}\,ZnSO_4$	1078	1822	0·002	861	849	1·4%
		$log\,B\,10^8$	0·001	919	896	2·5%
		3·26066	0·0001	1001	993	0·8%
			0·0002	1060	1039	2%

In der folgenden Tabelle IX sind die nach Gleichung (2) aus $m = 0{\cdot}005$ und $0{\cdot}01$ berechneten Konstanten $A10^8$ und $B10^8$ für die Kadmiumsalze zusammengestellt.

Tabelle IX.

	$A\,10^8$	$B\,10^8$	$log\,B\,10^8$
$^1/_2\,CdCl_2$	1122	1620	3·20950
$^1/_2\,CdBr_2$	1169	2137	3·32993
$^1/_2\,CdJ_2$	1133	2430	3·38560
$^1/_2\,Cd(NO_3)_2$	1117	1080	3·03341
$^1/_2\,CdSO_4$	1084	1935	3·28667
$^1/_2\,K_2CdJ_4$	2336	3577	3·55356

Im Folgenden mögen die Zahlen A als die wahren Grenzwerte des molekularen Leitungsvermögens bei äusserster Verdünnung angesehen werden. Dass die Zahlen nicht ganz zuverlässig sind, vielmehr zunächst nur Näherungswerte bedeuten können, verkenne ich durchaus nicht. Aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial dürften sich indessen schwerlich wesentlich sichere Werte ableiten lassen.

Schon Grotrian[1]) hat hervorgehoben, dass die Sulfate des Zinks und Kadmiums in verdünnten Lösungen fast ein gleiches Leitungsvermögen aufweisen, so dass die Kurven der Salze, welche das Leitungsvermögen zur Molekülzahl als Abscisse darstellen, in sehr verdünnten Lösungen fast zusammenfallen. Diese Vermutung Grotrians wird durch den Verlauf der Kurven für $^1/_2\,ZnSO_4$ und $^1/_2\,CdSO_4$ in Figur 2 bestätigt; damit ist in Übereinstimmung, dass die molekularen Leitungsvermögen von $ZnSO_4$ und $CdSO_4$ in äusserster Verdünnung annähernd gleichwertig sind. F. Kohlrausch findet nämlich für $^1/_2\,ZnSO_4$ als Grenzwert $\frac{10^8 k}{m} = 1060$. Nach Tabelle IX finde ich als Grenzwert bei $^1/_2\,CdSO_4$ $10^8 = 1084$.

Vincentini findet für $^1/_2\,CdCl_2$ $\lambda 10^7 = 93$, für $^1/_2\,CdSO_4$ $\lambda 10^7 = 87$ als Grenzwert des molekularen Leitungsvermögens.[2])

Entgegen den sonstigen Erfahrungen bei dem Leitungsvermögen der Haloidsalze leitet von den Halogenen des Kadmiums das Chlorid am besten, am schlechtesten das Jodid, während das Bromid in dieser Hinsicht zwischen beiden steht; in den berechneten Grenzwerten A der Tabelle IX geht das Bromid indes über das Jodid und das Chlorid, und das Jodid über das Chlorid. Jedoch sind diese Grenzwerte unter einander nicht so verschieden, wie die, welche Grotrian berechnet hat, vielmehr sind sie von gleicher Ordnung.

Um ein angenähertes Bild vom Verlauf des Leitungsvermögens mit

[1]) Grotrian 1883 S. 146.

[2]) Vincentini, Beibl. **9**, S. 678.

der Molekülzahl bei sehr starker Verdünnung zu liefern, habe ich in der folgenden Tabelle X, welche eine Ergänzung der Tabelle II, Seite 495—496 ist, die Leitungsvermögen und die entsprechenden molekularen Leitungsvermögen angegeben. Die Zahlen sind mittels der Konstanten A und B der Tabelle IX berechnet.

Tabelle X.

	m	$10^8 . k_{18}$	$\frac{10^8 k_{18}}{m}$
$^1/_2 CdCl_2$	0·00001	0·01087	1087
	0·00002	0·02156	1078
	0·00006	0·06354	1059
	0·0001	0·1047	1047
	0·0002	0·2054	1027
	0·0006	0·597	995
	0·001	0·960	960
	0·002	1·836	918
$^1/_2 CdBr_2$	0·00001	0·01123	1123
	0·00002	0·02222	1111
	0·00006	0·06534	1089
	0·0001	0·1070	1070
	0·0002	0·2088	1044
	0·0006	0·5934	989
	0·001	0·955	955
$^1/_2 CdJ_2$	0·00001	0·01081	1081
	0·00002	0·02134	1067
	0·00006	0·06364	1061
	0·0001	0·1020	1020
	0·0002	0·1982	991
	0·0006	0·5814	969
	0·001	0·890	890
$^1/_2 K_2 CdJ_4$	0·00001	0·02259	2259
	0·00002	0·04474	2237
	0·00006	0·13212	2202
	0·0001	0·2170	2170
	0·0002	0·4254	2127
	0·0006	1·2204	2034
KJ	0·00001	0·01207	1207
	0·00002	0·02432	1216
	0·00006	0·07296	1216
	0·0001	0·1216	1216
	0·0002	0·2428	1214
	0·0006	0·7254	1209
$KJ + ^1/_2 CdJ_2$	0·00001	0·02288	2288
	0·00002	0·04568	2283
	0·00006	0·1366	2277
	0·0001	0·2236	2236
	0·0002	0·4410	2205
	1·0006	0·3068	2178

	m	$10^8 . k_{18}$	$\frac{10^8 k_{18}}{m}$
$^1/_2 Cd(NO_3)_2$	0·00001	0·01094	1094
	0·00002	0·02176	1088
	0·00006	0·06450	1075
	0·0001	0·1067	1067
	0·0002	0·2108	1054
	0·0006	0·6156	1026
	0·001	1·009	1009
	0·002	1·962	981
$^1/_2 CdSO_4$	0·00001	0·01042	1042
	0·00002	0·02062	1031
	0·00006	0·06096	1016
	0·0001	0·0994	994
	0·0002	0·1942	971
	0·0006	0·5426	921
	0·001	0·890	890

Die mit einem * versehenen Zahlen in Tabelle II für $m = 0{\cdot}001$ und bei $CdCl_2$ und $Cd(NO_3)_2$ auch für $m = 0{\cdot}002$ wurden durch Extrapolation gewonnen und sind deshalb nicht ganz sicher; ich habe daher in Tabelle X die nach Gleichung (2) berechneten Werte von $\frac{10^8 k}{m}$ für $m = 0{\cdot}001$, bezüglich $m = 0{\cdot}002$ noch einmal angegeben. Dieselben stimmen mit den früheren Zahlen ziemlich gut überein.

Nach Tabelle X hat es den Anschein, als ob von einer gewissen niedrigen Konzentration an $\frac{10^8 k}{m}$ konstant wird. Dieser Schluss kann indessen, wie ohne Weiteres aus der Herleitung der Zahlen in Tabelle X folgt, nicht mit Sicherheit, höchstens mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit gezogen werden.

Falls wirklich, wie es den Anschein hat, die molekularen Leitungsvermögen $\frac{10^8 k_{18}}{m}$ für die untersuchten Salze sich als konstant erweisen, so würde das in voller Übereinstimmung mit dem von F. Kohlrausch für eine grosse Anzahl von Elektrolyten gefundenen Satze sein: „Die Leitungsvermögen erscheinen den Salzgehalten anfangs proportional“.[1]) Hierbei ist zu bemerken, dass die Kadmiumsalze ähnlich wie Salze des Magnesiums, Zinks und Kupfers mit Verdünnung der Lösungen diese konstante Grenze viel später zu erreichen scheinen, als die Salze der einwertigen Metalle.

[1]) F. Kohlrausch 1885 S. 192.

F. Kohlrausch giebt für $m = 0{\cdot}1$ folgende Beweglichkeiten des Anions

$$\begin{array}{cccc} & Cl & J & NO_3 \\ v10^7 = & 54, & 55, & 48.^1) \end{array}$$

Die Beweglichkeit von Br bei $m = 0{\cdot}1$ setze ich ferner gleich der von J_2, nämlich $v10^7 = 55$, da auch die molekularen Leitungsvermögen von KBr und KJ nahezu gleich sind.[2])

Durch Einsetzung dieser Zahlen in die Formel

$$\lambda = u + v$$

fand F. Kohlrausch das Gesetz der unabhängigen Wanderung bei den einbasischen Säuren und ihren Verbindungen auch mit den zweiwertigen Metallen Baryum, Magnesium und Zink bestätigt.[3])

Nach Grotrian und zum Teil nach meinen Beobachtungen haben wir folgende molekularen Leitungsvermögen bei der Molekülzahl $m = 0{\cdot}1$:

$$\begin{array}{lll} \text{Für } {}^1/_2 CdCl_2 & \lambda 10^7 = 47, \\ \text{„ } {}^1/_2 CdBr_2 & \text{„ } = 40, \\ \text{„ } {}^1/_2 CdJ_2 & \text{„ } = 28, \\ \text{„ } {}^1/_2 Cd(NO_3)_2 & \text{„ } = 73. \end{array}$$

Auf diesen und den obigen Beweglichkeiten der Anionen erhält man für die Beweglichkeit des Kations ${}^1/_2 Cd$ bei $Cd(NO_3)_2$

$$u10^7 = 25,$$

bei den übrigen Salzen dagegen nur negative Werte.

Bei den Haloidsalzen des Kadmiums bestätigt sich demnach das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Jonen in der einfachen Form

$$\lambda = u + v,$$

welche F. Kohlrausch ausgesprochen hat, für die Konzentration $m = 0{\cdot}1$ in keiner Weise.

Grotrian hat dieses für die aus der Gleichung (1) $k = \lambda m - \lambda' m^2$ berechneten molekularen Leitungsvermögen λ auch gefunden und deshalb die Vielfachen der molekularen Leitungsvermögen als „die wirklichen molekularen Leitungsvermögen" eingeführt, wodurch sich dann für ${}^1/_2 Cd$ wenig abweichende Zahlen ergaben.[4]) Hierin sieht Grotrian eine Bestätigung des Gesetzes von der unabhängigen Wanderung der Jonen.

---

[1]) F. Kohlrausch 1885 S. 214. [2]) Wied. Ann. **6**, 149. 1879 und ebend. Fig. 6 Taf. 1 die Kurven für KBr und KJ. [3]) F. Kohlrausch 1885. S. 215. [4]) Grotrian 1883 S. 209. Diese Arbeit S. 481.

Nach der von ihm aufgestellten Hypothese sind in den konzentrierteren Lösungen der Kadmiumsalze die Moleküle zu Gruppen vereinigt und von jeder Gruppe vermittelt je ein Molokül $^1/_2 CdMj$ mit den Jonen $^1/_2 Cd$ und $^1/_2 Mj$ den Stromdurchgang. M bezeichnet das Anion und j das Verhältnis der Wertigkeit M zu der von Cd. Mit Zunahme der Verdünnung dürfte ein Zerfall der Gruppen eintreten, so dass in sehr verdünnten Lösungen nur noch die einzelnen Moleküle vorhanden sind.

Wir wollen das aus dem Leitungsvermögen und der Gesamtmenge der Moleküle m berechnete molekulare Leitungsvermögen $\frac{k}{m}$ „das scheinbare molekulare Leitungsvermögen", dagegen das Verhältnis des Leitungsvermögens zur Anzahl der wirklich leitenden Moleküle „das wirkliche molekulare Leitungsvermögen" nennen.

Sind in der Lösung eines Kadmiumsalzes bei der Molekülzahl m q Moleküle zu einer Gruppe vereinigt, so beträgt die Anzahl der Gruppen und somit die Anzahl der leitenden Moloküle

$$\frac{m}{q}.$$

Bezeichnen wir die Anzahl der Gruppen mit n, so erhalten wir

$$q = \frac{m}{n}. \tag{3}$$

Nach der Theorie von Arrhenius sind die den Strom leitenden oder „aktiven" Jonen in den Lösungen von vornherein in dissociiertem Zustande vorhanden, während die nicht dissociierten oder „inaktiven" Moleküle an der Stromleitung keinen Anteil haben.

Das Verhältnis der aktiven Moloküle (n) zur Anzahl der gesamten Moleküle (m) nennt Arrhenius den Aktivitätskoeffizienten (α).[1]) Also ist

$$\alpha = \frac{n}{m}.$$

Nach Gleichung (3) ist demnach α gleich dem reziproken Werte der Anzahl der zu einer Gruppe gehörenden Moleküle.

Der Aktivitätskoeffizient (α) lässt sich nach Arrhenius berechnen aus

$$\alpha = \frac{\frac{k}{m}}{\lambda} \tag{4}$$

das ist das Verhältnis des scheinbaren molekularen Leitungsvermögens

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. **1**, 631. 1887.

$\frac{k}{m}$ zu dem kostanten Grenzwerte des molekularen Leitungsvermögen, bei grosser Verdünnung der Lösungen.

Wir können also setzen

$$q = \frac{\lambda}{\frac{k}{m}}$$

und

$$n = \frac{m}{q} = \frac{k}{\lambda} \tag{5}$$

Der Quotient aus dem Leitungsvermögen (k) zu den aktiven Molekülen (n) giebt uns das wirkliche molekulare Leitungsvermögen. Der Quotient $\frac{k}{n}$ ist aber nach Gleichung (5) dem Grenzwerte des molekularen Leitungsvermögens in grosser Verdünnung gleich. Da nun bei grosser Verdünnung k proportional m zunimmt, d. h. $\frac{k}{m} = \lambda$ ist, so haben wir den Satz:

„„Das wirkliche molekulare Leitungsvermögen $\frac{k}{n}$ bleibt bei einem und dem nämlichen Salze in solchen Verdünnungen der Lösungen, in denen die Änderung der Reibungswiderstände mit der Konzentration vernachlässigt werden kann, bei derselben Temperatur konstant und ist gleich dem konstanten Grenzwerte (λ) des molekularen Leitungsvermögens in äusserster Verdünnung“ “.

Vorausgesetzt, dass wir den Zahlen der Tabelle X eine angenäherte Gültigkeit beilegen dürfen, lässt sich aus diesen Zahlen ersehen, dass bei den Kadmiumsalzen die konstante Grenze λ erst in äusserster Verdünnung erreicht wird. Aus diesem Umstande glaube ich wohl, wenn wir auch mit Arrhenius die Spaltung der aktiven Moleküle in ihre Jonen annehmen, auf das Vorhandensein von Molekülkomplexen in den Lösungen der Kadmiumsalze schliessen zu dürfen. Denn offenbar werden die Gruppierungen der Moleküle dem Übergang derselben von dem gebundenen in den dissociierten Zustand hinderlich sein, und wird deshalb dieser Zustand schwerer erreicht, wenn die Moleküle polymerisiert sind, als wenn diese als einfache in der Lösung vorkommen.

Arrhenius[1]) kommt aus anderen Gründen zu der Ansicht, dass in den konzentrierteren Lösungen des Kadmiumjodids und des Kadmiumsulfats die inaktiven Moleküle in grösseren Molekülgruppen vereinigt vorhanden sind. Arrhenius benutzt nämlich den Aktivitätskoeffizienten

[1]) Arrhenius l. c. S. 639.

(α) zur Berechnung des Verhältnisses (i) zwischen dem von einem Körper thatsächlich ausgeübten osmotischen Drucke und dem osmotischen Drucke, den er ausüben würde, wenn er aus lauter inaktiven Molekülen bestände.[1]) Arrhenius setzt

$$i = 1 + (k-1)\,\alpha,$$

wo k die Anzahl der Jonen darstellt, in welche jedes aktive Molekül sich spaltet: also für CdJ_2 ist $k=3$ Cd und $2J$, für $CdSO_4$ ist $k=2$, Cd und SO_4.

Anderseits kann man nach van't Hoff[2]) denselben Wert (i) aus der molekularen Gefrierpunktserniedrigung berechnen.

Aus den Zahlen Grotrians erhält Arrhenius für $m=0{\cdot}1$

bei CdJ_2 $\alpha=0{\cdot}28$ $i=1{\cdot}56$,
„ $Cd(NO_3)_2$ $\alpha=0{\cdot}73$ $i=2{\cdot}46$,
„ $CdSO_4$ $\alpha=0{\cdot}37$ $i=1{\cdot}37$.[3])

Nach meinen Zahlen der λ ergeben sich für i folgende Werte

bei $CdCl_2$ $\alpha=0{\cdot}245$ $i=1{\cdot}49$,
„ $Cd(NO_3)_2$ $\alpha=0{\cdot}657$ $i=2{\cdot}314$,
„ $CdSO_4$ $\alpha=0{\cdot}37$ $i=1{\cdot}37$.

Aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnet sich i für $m=0{\cdot}1$

bei $Cd(NO_3)_2$ $i=2{\cdot}32$.

Für CdJ_2 und $CdSO_4$ hat Arrhenius die Gefrierpunktserniedrigung von neuem bestimmt.[4])

Im Folgenden gebe ich die von S. Arrhenius beobachteten Werte (i) und die von mir nach meinen Zahlen der λ berechneten (i).

	m	i beob.	i ber.
CdJ_2	0·0544	1·57	1·63
	0·136	1·24	1·44
	0·342	1·11	1·33
	0·684	1·16	1·27
$CdSO_4$	0·0417	1·37	1·43
	0·104	1·21	1·36
	0·196	1·14	1·31
	0·489	1·02	1·25
	0·815	0·99	1·22
	1·360	1·04	1·18

[1]) Arrhenius l. c. S. 633. Diese Zeitschr. **2**, 491. 1888. [2]) Van't Hoff, diese Zeitschr. **1**, 481. 1887. [3]) Arrhenius, diese Zeitschr. **1**, 636. 1887.
[4]) Diese Zeitschr. **2**, 496. 1888.

Wie man sieht, stimmen die beobachteten und berechneten Zahlen (i) bei $Cd(NO_3)_2$ gut überein. Dagegen sind die Abweichungen der i beim Jodid und Sulfat für die niedrigste Konzentration noch bedeutend, und zwar ist der aus dem molekularen Leitungsvermögen berechnete Wert der grössere. Aus dem Umstande, dass die berechneten i grösser sind, zieht Arrhenius den Schluss, dass in den Lösungen von CdJ_2 und $CdSO_4$ die inaktiven Moleküle teilweise zu Gruppen verbunden sind. Dagegen nimmt Arrhenius die aktiven Moleküle als im dissociierten Zustande vorhanden an.

Setzen wir letzteres mit der Annahme voraus, dass neben jeder Molekülgruppe jedesmal ein $^1/_2\,CdMj$ in seine Jonen $^1/_2\,Cd$ und $^1/_2\,Mj$ dissociiert ist, so beträgt die Anzahl der aktiven Moleküle noch immer $\frac{m}{q}$, und die Hypothese Grotrians verliert dadurch keineswegs ihre Bedeutung.

In der folgenden Tabelle XI gebe ich eine Zusammenstellung der Werte für q, d. h. die Anzahl der zu einer Gruppe vereinigten Moleküle, der Anzahl der aktiven Moleküle $n = \frac{m}{q}$ und der Aktivitätskoeffizienten $\left(\alpha = \frac{1}{q}\right)$.

Tabelle XI.

	m	$q = \frac{\lambda}{\frac{k}{m}}$	$n = \frac{m}{q}$	$\alpha = \frac{1}{q}$
	1	2	3	4
$CdCl_2$	0·0001	1·072	0·0000955	0·9552
	0·001	1·169	0·000856	0·8556
	0·01	1·451	0·00689	0·6889
	0·1	2·377	0·0421	0·4207
	1	5·447	0·184	1·1836
$CdBr_2$	0·0001	1·093	0·0000915	0·9153
	0·001	1·224	0·000817	0·8169
	0·01	1·649	0·00607	0·6065
	0·1	2·894	0·0346	0·03456
	1	6·958	0·184	0·184
CdJ_2	0·0001	1·111	0·0000900	0·9003
	0·001	1·273	0·000787	0·7868
	0·01	1·860	0·00538	0·5375
	0·1	4·076	0·0245	0·2454
	1	7·797	0·1283	0·1283
$Cd(NO_3)_2$	0·0001	1·0468	0·0000955	0·9552
	0·001	1·107	0·000903	0·9033
	0·01	1·264	0·00976	0·9759
	0·1	1·526	0·0655	0·6553
	1	2·2163	0·4512	0·4512

	m	$q = \frac{\lambda}{\frac{k}{m}}$	$n = \frac{m}{q}$	$\alpha = \frac{1}{q}$
$CdSO_4$	0·0001	1·091	0·0000917	0·9170
	0·001	1·218	0·000821	0·8210
	0·01	1·625	0·00615	0·6150
	0·1	2·723	0·0368	0·3681
	1	4·905	0·2039	0·2039

Aus den Zahlen der Tabelle XI, von denen die der q natürlich nur relativen Wert haben, die aber mit zunehmender Verdünnung ein geeignetes Bild von dem entsprechenden Zerfall der Gruppen geben, ergiebt sich unmittelbar:

Je mehr Moleküle q zu einer Gruppe bei gleicher Molekülzahl gehören, desto geringer ist die Anzahl der den Strom leitenden d. h. aktiven Moleküle.

Mit Zunahme der Verdünnung tritt ein Zerfall der Gruppen ein.

Im Anfange von etwa $m = 1$ bis $m = 0{\cdot}1$ ist beim Chlorid und Bromid der Zerfall der Gruppen beschleunigter, als bei den übrigen Salzen.

Abgesehen vom Sulfat, bei dem der Zerfall langsamer vor sich geht, ist von etwa $m = 0{\cdot}1$ ab der Zerfall desto beschleunigter, je kleiner das scheinbare molekulare Leitungsvermögen ist, also am meisten beschleunigt beim Jodkadmium.

Die Abnahme der Zahlen q zeigt einen deutlichen Zerfall der Gruppen; dem entsprechend nehmen die aktiven Moleküle verhältnismässig zu, und die Anzahl der aktiven Moleküle wird allmählich gleich der Gesamtmenge der in Lösung befindlichen Moleküle, es wird $q = 1$ und $m = n$, d. h. in sehr verdünnten Lösungen der Kadmiumsalze sind keine Moleküle mehr zu Gruppen vereinigt, es sind nur noch die einfachen Moleküle vorhanden, welche sämtlich, sich in ihre Jonen spaltend, an der Stromleitung teilnehmen.

Bemerkenswert ist der aus Kolumne 2 und 3 der Tabelle XI ersichtliche geringe Anteil der Moleküle an der Stromleitung in konzentrierteren Lösungen. So leiten schon beim Kadmiumnitrat für $m = 1$ nur die Hälfte, bei den übrigen Kadmiumsalzen sogar nur $^1/_5$ der Gesamtmenge der Moleküle.

Wie ersichtlich, steht das Kadmiumnitrat hinsichtlich „des scheinbaren molekularen Leitungsvermögens“ in konzentrierteren Lösungen bei weitem über den anderen Kadmiumsalzen, und es ist wohl anzunehmen, dass bei dem Kadmiumnitrat eine Gruppierung der Moleküle erst in sehr konzentrierten Lösungen den Anfang nimmt, dass aber in verdünn-

teren Lösungen nun die dissociierten Moleküle leitend auftreten. Diese Annahme findet noch eine Bestätigung durch die Übereinstimmung der beiden Zahlen für den Koeffizienten i bei $Cd(NO_3)_2$ für $m = 0{\cdot}1$, von denen der eine $i = 2{\cdot}32$ aus der Gefrierpunktserniedrigung, der andere $i = 2{\cdot}314$ aus $i = 1 + (k-1)\alpha$ erhalten ist. (Vergl. Seite 513). Aus dieser Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Werte für i folgt nach der Theorie von Arrhenius allgemein, dass einerseits die wirklich leitenden Moleküle schon vor dem Stromdurchgang im dissociierten Zustande vorhanden waren, dass anderseits die inaktiven Moleküle nicht zu Komplexen vereinigt sind.[1]) Es würde demnach das Kadmiumnitrat in nicht zu konzentrierten Lösungen den anderen Kadmiumsalzen gegenüber eine Ausnahme in der Konstitution der elektrolytischen Moleküle bilden.

Ausserdem ergab bei Anwendung des Gesetzes von der unabhängigen Wanderung der Jonen auf die Kadmiumsalze bei $m = 0{\cdot}1$ das Kadmiumnitrat allein für $^1/_2 Cd$ einen positiven Wert[2]) ($u 10^7 = 25$), welcher von dem von Grotrian gefundenen Wert 23·8 wenig abweicht und ferner in annähernder Übereinstimmung steht mit den von F. Kohlrausch[3]) für einige andere zweiwertige Metalle gefundenen Beweglichkeiten. ($^1/_2 Ba = 30$, $^1/_2 Mg = 26$, $^1/_2 Zn = 24$).

In den vorstehenden Entwickelungen ist es, einer allgemeinen Anschauung entsprechend, als selbstverständlich vorausgesetzt, dass bei der elektrolytischen Zersetzung die von der atomistischen Konstitution der Moleküle abhängige Reibung der wandernden Jonen an einander, an die Gruppen und an das Lösungsmittel eine nicht unbedeutende Rolle spielt.

Bereits G. Wiedemann, Grotrian, Lenz, Long und Stephan haben nachgewiesen, dass zwischen der Änderung des Leitungsvermögens und der Fluidität mit der Konzentration und Temperatur auffallende Beziehungen bestehen.[4])

Ostwald schliesst aus der Dissociationstheorie von Arrhenius, dass der Ausdruck $\lambda = u + v$ von F. Kohlrausch „nicht vollständig" sei. Die Leitungsfähigkeit ist nach Ostwald nämlich „ausser von den Geschwindigkeiten von dem Dissociationsfaktor (α), d. h. dem Bruchteil der Gesamtmenge des Elektrolyts, welcher sich im dissociierten Zustande

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 631 ff. 1887.
[2]) Diese Arbeit S. 510.
[3]) F. Kohlrausch 1885, S. 214.
[4]) G. Wiedemann, Elektrizitätslehre. 2. Aufl. II, S. 946 ff.

befindet, abhängig". Die Gleichung von F. Kohlrausch für verdünnte Lösungen nimmt demnach die Form an

$$\frac{k}{m} = \alpha(u + v)\,^{1)}. \tag{6}$$

$\frac{\frac{k}{m}}{\alpha} = u + v$ würde dann „das wirkliche molekulare Leitungsvermögen" (S. 510) bedeuten, und die Konstante (α) ist gleichbedeutend mit dem in der Tabelle XI Kolumne 4 berechneten Aktivitätskoeffizienten (α).

Die Grössen u und v geben uns die Beweglichkeiten der Jonen in den Lösungen, in denen alle Moleküle dissociiert sind. Bezeichnen wir für eine verdünnte Lösung bei der Molekülzahl m mit u' und v' die Beweglichkeiten, so ist

$$\frac{k}{m} = u' + v'$$

und

$$\begin{aligned} u' &= \alpha u \\ v' &= \alpha v \end{aligned} \tag{7}$$

Die Grössen u' und v' können wir „die scheinbaren Beweglichkeiten" nennen, indem sie uns die Beweglichkeiten der Jonen geben, bezogen auf die aktiven und inaktiven und nicht allein auf die aktiven Moleküle. Für „die scheinbaren Beweglichkeiten" bestätigt sich das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Jonen bei den Kadmiumsalzen für die Molekülzahl $m = 0{\cdot}1$ nicht, wie wir schon Seite 510 gezeigt haben.

Dagegen können wir die Grössen u und v „die wirklichen Beweglichkeiten" nennen; sie beziehen sich allein auf die wirklich leitenden (aktiven) Moleküle. Es fragt sich, ob für diese das Gesetz besteht.

Leider liegen keine Überführungszahlen für sehr verdünnte Lösungen vor, welche die Beweglichkeiten der Jonen mit Sicherheit zu berechnen gestatten.

In Ermanglung derselben will ich zur Bestimmung der Beweglichkeiten der Anionen Cl, Br, J und NO_3 für äusserste Verdünnung einen rechnerischen Weg einschlagen. Wenn derselbe auch nicht ganz einwurfsfrei ist, so möchte ich die Mitteilung desselben doch nicht unterlassen, da derselbe bezüglich der Beweglichkeit des $^1/_2\,Cd$ zu einem bemerkenswerten Resultate führt.

Die Berechnung stützt sich auf die Annahme, dass die Überführungszahlen der Salze einwertiger Metalle mit einbasischen Säuren für verdünnte Lösungen wenig veränderlich sind. Ich beziehe mich hier auf

---

[1]) Ostwald, diese Zeitschr. 2, 841. 1888.

die Werte Hittorfs, welcher auf Grund seiner Beobachtungsresultate zu folgender Ansicht gelangt.[1]) „Je bedeutender die Konzentration in der Lösung ist, desto mehr ändert die nämliche Quantität Wasser die Zahlen (Überführungszahlen) ab, welche von einer gewissen Verdünnung an fast konstant bleiben".

Ferner lässt sich aus der von F. Kohlrausch bewiesenen Thatsache, dass „die wirklichen molekularen Leitungsvermögen in sehr verdünnten Lösungen der einbasischen Säuren und ihren Verbindungen mit einwertigen Metallen einen konstanten Wert haben, mit einiger Wahrscheinlichkeit der Schluss ziehen, dass auch die Überführungszahlen konstant sind. Wirklich hat z. B. nach den Untersuchungen Hittorfs das Anion des Chlorkaliums in Lösungen von 5% bis 0·22% die konstante Überführungszahl $n = 0{\cdot}515$.

Zwischen der Überführungszahl und den Beweglichkeiten besteht die Relation

$$n = \frac{v}{u+v}.$$

Dividieren wir auf der rechten Seite Zähler und Nenner durch u, so erhalten wir

$$n = \frac{\frac{v}{u}}{1+\frac{v}{u}}.$$

Sind also die Überführungszahlen konstant, so ist auch das Verhältnis $\frac{v}{u}$ konstant. Für die Molekülzahl $m = 0{\cdot}1$ sind die Beweglichkeiten der einbasischen Säuren und Alkalimetalle von F. Kohlrausch gegeben. Aus den Gleichungen (7) lassen sich die Beweglichkeiten für äusserste Verdünnungen berechnen. Da $\alpha = \frac{k}{\frac{m}{\lambda}}$ ist, so haben wir:

$$\left.\begin{aligned} u &= \frac{\lambda}{\frac{k}{m}}\, u' \\ u &= \frac{\lambda}{\frac{k}{m}}\, u' \end{aligned}\right| \qquad (8)$$

Zur Berechnung der Beweglichkeiten von Cl, Br, J und NO_3 für

[1]) Pogg. Ann. **106**, 384—385. 1859.

äusserste Verdünnung aus den entsprechenden Kalium- und Natriumsalzen setzen wir nach F. Kohlrausch und W. Ostwald:[1])

	$10^7 \frac{k}{m}$ $(m = 0{\cdot}1)$	$10^7 \lambda$
bei KCl	104·7	121·7
„ KBr	107	125·6*
„ KJ	106·9	121·6
„ KNO_3	98·3	119·8
„ $NaCl$	86·5	102·8
„ $NaBr$	87	105·3*
„ NaJ	87	103·1
„ $NaNO_3$	81·7	99*

und für die Beweglichkeiten bei $m = 0{\cdot}1$

	K	Na		
$u 10^7 =$	52,	32,		
	Cl	Br	J	NO_3
$v 10^7 =$	54,	55,	55,	48.

Die mit einem * versehenen Zahlen sind von Ostwald.

Bei KBr, $NaBr$ und NaJ habe ich die Werte $\frac{k}{m}$ für $m = 0{\cdot}1$ aus der Summe der Beweglichkeiten der Jonen gebildet.

Aus diesen Zahlen ergeben sich nach den Gleichungen (8) folgende Beweglichkeiten bei äusserster Verdünnung

	K	Na		
$u 10^7 =$	61,	38,		
	Cl	Br	J	NO_3
$v 10^7 =$	63,	66,	64,	58.

Für die Kadmiumsalze fanden wir folgende molekulare Leitungsvermögen in äusserster Verdünnung

für $\frac{1}{2} CdCl_2$ $10^7 \lambda = 112{\cdot}2$,
„ $\frac{1}{2} CdBr_2$ „ $= 116{\cdot}9$,
„ $\frac{1}{2} CdJ_2$ „ $= 113{\cdot}3$,
„ $\frac{1}{2} Cd(NO_3)_2$ „ $= 111{\cdot}7$.

Wenden wir das Gesetz von F. Kohlrausch auf die λ mit Zugrundelegung der für die Anionen Cl, Br, J und NO_3 berechneten Beweglichkeiten an, so ergeben sich für $\frac{1}{2} Cd$ folgende Zahlen

[1]) F. Kohlrausch 1885, S. 195. — Ostwald, diese Zeitschr. **1**, 75. 1887.

bei $^1/_2 CdCl_2$	$v10^7 = 63$	$u10^7 = 49{\cdot}2$
„ $^1/_2 CdBr_2$	$v10^7 = 66$	$u10^7 = 50{\cdot}9$
„ $^1/_2 CdJ_2$	$v10^7 = 64$	$u10^7 = 49{\cdot}3$
„ $^1/_2 Cd(NO_3)_2$	$v10^7 = 58$	$u10^7 = 53{\cdot}7$.

Im Mittel erhalten wir $u10^7 = 50{\cdot}8$ oder rund $u10^7 = 51$.

Die Abweichung der Zahlen vom Mittel ist nicht grösser, als es in Rücksicht auf die unsicheren Zahlen, die der Rechnung zu Grunde liegen, erwartet werden kann. Es lässt sich hieraus mit Wahrscheinlichkeit der Schluss ziehen, dass das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Jonen auch bei den Kadmiumsalzen für „die wirklichen Beweglichkeiten" seine Gültigkeit hat.

Während aber bei den einbasischen Säuren und ihren Verbindungen, auch mit den zweiwertigen Metallen *Ba*, *Mg* und *Zn*, das Gesetz noch bei der Molekülzahl $m = 0{\cdot}1$ selbst für die scheinbaren Beweglichkeiten sich bewährt, wird dasselbe bei den Kadmiumsalzen allgemein erst in sehr verdünnten Lösungen bestätigt. So sind die scheinbaren Beweglichkeiten z. B. für die Molekülzahl $m = 0{\cdot}005$, berechnet nach den Gleichungen (7)

bei $^1/_2 CdCl_2$	$v10^7 = 48$	$u10^7 = 37$
„ $^1/_2 CdBr_2$	„ $= 47$	„ $= 35$
„ $^1/_2 CdJ_2$	„ $= 43$	„ $= 30$
„ $^1/_2 Cd(NO_3)_2$	„ $= 49$	„ $= 42$.

Abgesehen davon, dass die Zahlen für $^1/_2 Cd$ vom Mittel um 17 % abweichen, stimmen die Werte für die Anionen durchaus nicht mit den Beweglichkeiten überein, die man nach den Gleichungen (7) aus den Zahlen von F. Kohlrausch für $m = 0{\cdot}005$ erhält. Demnach ist

	Cl	*J*	NO_3
$v10^7 =$	60,	62,	54.

Aus den Zahlen von F. Kohlrausch und W. Ostwald und den Beweglichkeiten der Anionen für äusserste Verdünnung erhält man für die Beweglichkeiten von $^1/_2 Ba$, $^1/_2 Zn$ und $^1/_2 Mg$ für äusserste Verdünnung

bei $^1/_2 BaCl_2$	aus $\lambda 10^7 = 114$	$u10^7 = 51$	
„ $^1/_2 Ba(NO_3)_2$	„ „ $= 111$	„ $= 52$	
„ $^1/_2 ZnCl_2$	„ „ $= 104$	„ $= 51$	
„ $^1/_2 MgCl_2$	„ „ $= 116$	„ $= 53$.	

Es erscheint bemerkenswert, dass die Beweglichkeiten der zweiwertigen Metalle (*Ba*, *Zn* und *Mg*) mit dem für $^1/_2 Cd$ erhaltenen Werte $u10^7 = 51$ in angenäherter Übereinstimmung sich befinden.

Für $^1/_2 SO_4$ findet man aus $\lambda 10^7 = 108$ bei $^1/_2 CdSO_4$ $v10^7 = 57$, während die Zahlen von F. Kohlrausch für äusserste Verdünnung

bei $^1/_2 K_2SO_4$ $u10^7 = 61$ und $\lambda 10^7 = 127$ $v10^7 = 68$,
„ $^1/_2 Na_2SO_4$ „ $= 38$ „ „ $= 106$ „ $= 68$,

also absolut übereinstimmende Werte ergeben, die von der Zahl, welche bei $^1/_2 CdSO_4$ für $^1/_2 SO_4$ erhalten wird, bedeutend abweicht.

Ferner finde ich für $^1/_2 SO_4$

bei $^1/_2 ZnSO_4$ aus $\lambda 10^7 = 106$ und $u10^7 = 51$ $v10^7 = 55$
„ $^1/_2 MgSO_4$ „ „ $= 106$ „ $u10^7 = 53$ „ $= 53$.

Als Mittel erhält man bei den drei Salzen $CdSO_4$, $MgSO_4$ und $ZnSO_4$ für $^1/_2 SO_4$ $v10^7 = 55$.

Die bedeutende Abweichung der Beweglichkeit für $^1/_2 SO_4$ (68 und 55) bei den Sulfaten der einwertigen und zweiwertigen Metalle, die in konzentrierteren Lösungen noch bedeutend grösser ist, scheint mir den Schluss zuzulassen, dass das Gesetz von F. Kohlrausch in seiner Allgemeinheit ($\lambda = u + v$) auch nicht in den verdünntesten Lösungen der schwefelsauren Salze seine volle Gültigkeit hat. Vermutlich spielen die Summen der Wertigkeit der Jonen bei den Beweglichkeiten eine Rolle. Nach vorliegenden Resultaten muss man bei den schwefelsauren Salzen eine doppelte Beweglichkeit des Anions zulassen, die um so kleiner zu sein scheint, je grössere Wertigkeit seine Base besitzt.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Summe der Wertigkeiten der Jonen auf ihre Beweglichkeiten von Einfluss ist, dürfte wohl die Untersuchung des elektrischen Leitungsvermögens der mit den schwefelsauren isomorphen selensauren Salze in verdünnten wässerigen Lösungen führen.

Vielleicht liefern auch die Untersuchungen des Leitungsvermögens sehr verdünnter Lösungen von Salzen der vierbasischen Pyrophosphorsäure in verdünnten Lösungen von $Na_4P_2O_7$ bekannter Konzentration schätzenswerte Resultate, indem man die additiven Beziehungen berücksichtigt, welche zwischen dem Leitungsvermögen einer sehr verdünnten Salzlösung und denen des Salzes und seines Lösungsmittels bestehen.

Zum Schluss wollen wir die gefundene Beweglichkeit für $^1/_2 Cd$ $u10^7 = 51$ und die der Anionen zur Berechnung der Überführungszahlen verwenden, indem wir setzen

$$n = \frac{v}{\lambda}, \quad \lambda = u + v.$$

Wir erhalten

	$v10^7$	$\lambda 10^7$	n
bei $^1/_2 CdCl_2$	63	114	0·552
„ $^1/_2 CdBr_2$	66	117	0·564

		$v10^7$	$\lambda 10^7$	n
bei	$^1/_2\,CdJ_2$	64	115	0·557
„	$^1/_2\,Cd(NO_3)_2$	58	109	0·532
„	$^1/_2\,CdSO_4$	57	108	0·528

Die Überführungszahlen können selbstverständlich nur eine angenäherte Gültigkeit besitzen. Dass übrigens die obengenannten Beweglichkeiten der Wahrheit nahe kommen, dafür spricht der Umstand, dass die Summe aus den Beweglichkeiten der Bestandteile von Jodkalium und Jodkadmium dem wirklichen molekularen Leitungsvermögen des Doppelsalzes K_2CdJ_4 annähernd gleich ist. Wir fanden für

$$\begin{aligned} ^1/_2\,K_2 \quad & u10^7 = 61, \\ ^1/_2\,Cd \quad & \;\;„ \;\; = 51, \\ ^1/_2\,J_4 \quad & 2v10^7 = 128. \\ \text{Also } & \lambda 10^7 = 240. \end{aligned}$$

Als Grenzwert wurde nach der Formel $\frac{k}{m} = A - B\,m^{1/3}$ der wenig abweichende Wert $\lambda 10^7 = 234$ erhalten. Berechnen wir ferner die Überführungszahl, so ergiebt sich $n = \frac{2v}{\lambda} = 0{\cdot}533$, während Hittorf die nur wenig abweichende Zahl $n = 0{\cdot}56$ für $m = 0{\cdot}042$ findet.

Ausdrücklich möchte ich hervorheben, dass die auf den Seiten 518—520 angestellten Rechnungen noch sehr der Bestätigung bedürfen, namentlich durch Untersuchung des Leitungsvermögens und der Überführungszahlen der Kadmiumsalze bei äusserster Verdünnung.

Anhang.

Ein neues Reagens auf freie Chlorwasserstoffsäure. (Vgl. S. 486.)

Beim Eintauchen eines frisch platinierten und mit Wasser abgewaschenen Platinbleches in eine Jodkaliumlösung wurde diese zuerst gelblich und nach einigen Minuten rosarot gefärbt.

Anfangs führte ich diese Färbung auf freies Jod zurück, indem ich annahm, dass dieses durch das, als Ozonträger bekannten Platinmoor aus der KJ-Lösung ausgeschieden und zum Teil mit dem fein zerteilten Platin des Moors in statu nascendi eine Verbindung PtJ_4 eingegangen sei, welches sich in der KJ-Lösung mit roter Farbe löst. Doch konnte ich selbst nicht mit den bekannten, empfindlichen Reagenzien (Stärkekleister und Chloroform) freies Jod nachweisen.

Tauchte ich das platinierte Platinblech wiederholt in eine KJ-Lösung, indem ich die Lösung jedesmal erneuerte, so wurde diese zuletzt nicht mehr gefärbt. Versetzte ich aber die Lösung mit einem Tropfen äusserst verdünnter Salzsäure, während ich das Blech darin stehen liess, so trat nach einiger Zeit die rote Färbung wieder auf.

Daraus zog ich den Schluss, dass die Färbung der KJ-Lösung auf geringe Spuren von Platinchlorid, dem beim Platinieren benutzten Elektrolyt, zurückzuführen sei, welche vom Moor absorbiert waren und mit dem KJ folgende Reaktion eingingen:

$$PtCl_4 + 4KJ = 4KCl + PtJ_4.$$

In der That erhielt ich dieselbe Färbung, wenn ich einige Tropfen Platinchlorid zu einer verdünnten KJ-Lösung goss. Beide, die eine durch Eintauchen eines platinierten Platinbleches, die andere durch Zusatz einiger Tropfen von $PtCl_4$ gefärbten KJ-Lösungen zeigten ganz gleiches Verhalten.

Verdünnte Lösungen werden durch Erwärmen entfärbt, nehmen aber beim Erkalten die Färbung wieder an.

Die Färbung tritt nicht in alkalisch reagierenden Lösungen auf, wie ein Zusatz einiger Tropfen Ammoniak oder einer Sodalösung zeigte, sondern nur in (neutralen und) sauren Lösungen.

Die auf Zusatz von Ammoniak entfärbte Lösung wurde durch verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure wieder gefärbt.

Aus diesen Versuchen schloss ich, dass die durch Eintauchen eines platinierten Platinbleches in eine Jadkaliumlösung auftretende rote Färbung von Platinjodid herrühre.

Um den Nachweis zu liefern, dass bei Anwendung eines von $PtCl_4$ freien Platinbleches nur die vom Moor absorbierten Spuren freier Salzsäure die Färbung der KJ-Lösung herbeiführten, stellte ich folgende Versuche an. Bei diesen wurde das Platinblech vor jedem Versuche frisch platiniert und durch wiederholtes und längeres Eintauchen in eine KJ-Lösung, welche jedesmal erneuert wurde, präpariert. Wenn nach 24 Stunden keine Färbung der KJ-Lösung mehr eintrat, nahm ich an, dass das Moor kein $PtCl_4$ mehr enthielt.

Erster Versuch: Das Platinblech wurde längere Zeit in eine äusserst verdünnte Salzsäurelösung gelegt, welche durch Eintauchen eines Glasstabes in verdünnte Salzsäure und Abspritzen des Tropfens mit Wasser in eine Porzellanschale von etwa 100 ccm Inhalt dargestellt worden war. Nach dem Herausnehmen wusch ich das Blech mit Wasser gut ab, so dass nur höchstens minimale Spuren von HCl im Moor absor-

biert zurückblieben. Tauchte ich darauf das Blech in eine verdünnte Jodkaliumlösung, so trat nach kurzer Zeit anfangs eine gelbliche, später eine rosarote Färbung der *KJ*-Lösung auf.

Zweiter Versuch: Das Blech wurde längere Zeit in verdünnte, chlorfreie Salpetersäure gelegt und nach dem Herausnehmen abgewaschen. Tauchte ich dann das Blech in eine verdünnte *KJ*-Lösung, so nahm diese nach einigen Stunden eine schwach gelbliche Färbung an. Die gefärbte Lösung bläute Stärkekleister. Setzte ich nur eine Spur äusserst verdünnter Salzsäure zu, so wurde nach kurzer Zeit die rosarote Färbung sichtbar.

Dritter Versuch: Bei diesem wurde die Salpetersäure durch chlorfreie Schwefelsäure ersetzt. Das Resultat war dasselbe wie beim zweiten Versuche.

Vierter Versuch: Das Platinblech legte ich längere Zeit in eine verdünnte Kochsalzlösung und wusch es nach dem Herausnehmen sorgfältig mit Wasser ab. Beim Eintauchen des Bleches in eine verdünnte *KJ*-Lösung trat selbst nach 24 Stunden noch keine Färbung ein, auch nicht, als ich der *KJ*-Lösung einige Tropfen Kochsalzlösung zusetzte. Setzte ich aber einen Tropfen äusserst verdünnter Salzsäure zu, so zeigte sich wieder die Färbung nach kurzer Zeit. Dieselbe entstand auch auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zur *NaCl*-Lösung, in welche ich das Blech tauchte. Es hatte sich freie Salzsäure gebildet ($2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$).

Fünfter Versuch: Es fragte sich, ob *HBr* dieselbe Wirkung hervorbrachte wie Salzsäure, da ja auch bekanntlich *HBr* das Jod aus seinen Verbindungen verdrängt.

Das in verdünnte Bromwasserstoffsäure getauchte Platinblech legte ich nach dem Abwaschen desselben mit Wasser in eine *KJ*-Lösung. Die Lösung färbte sich nach einiger Zeit gelblich und nahm, wenn die Bromwasserstoffsäure hinreichend vorhanden war, eine gelblich grüne Färbung an. Auf Zusatz von Salzsäure trat die rote Färbung wieder auf.

Die Versuche beweisen, dass nur bei Anwesenheit von freier Salzsäure die verdünnte *KJ*-Lösung durch Eintauchen von Platinmoor die rote Färbung annimmt.

Man hat demnach in dem Platinmoor und einer verdünnten, chlorfreien Jodkaliumlösung ein äusserst feines Reagens auf geringe Mengen von freier Salzsäure, auch in Chlorsalzen und Säuren.

Folgender Versuch zeigt, dass man auf diese Weise Spuren von *HCl* nachweisen kann, die mittels Silbernitrat nicht mehr zu erkennen sind.

Von zwei, mittels derselben Lösung Platinchlorid platinierten Platinblechen wurde das eine nach sorgfältigem Abwaschen mit Wasser in eine KJ-Lösung gestellt, und schon nach einigen Minuten trat die charakteristische Färbung auf. Das andere wurde in einem Wasserstoffstrom geglüht, welcher vorher in Silbernitrat gewaschen war, und der H-Strom durch eine zweite $AgNO_3$-Lösung geführt. Doch war keine Trübung der letzteren durch $AgCl$ bemerkbar.

Bei den Versuchen machte ich die Wahrnehmung, dass die KJ-Lösung, wenn grössere Mengen HCl vorhanden waren, eine mehr dunkel carmoisinrote Färbung annahm, welche für die Lösung von PtJ_4 in KJ-Lösung charakteristisch ist.

Den chemischen Vorgang denke ich mir folgendermassen. Durch die katalytischen Eigenschaften des Moors wird die von ihm absorbierte freie Chlorwasserstoffsäure zersetzt und das Chlor verbindet sich in statu nascendi mit den äusserst feinen Platinteilchen zu $PtCl_4$, während der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des Moors zu Wasser vereinigt. Taucht man nun das Moor in eine KJ-Lösung, so dringen die KJ-Moleküle in das Moor ein und gehen mit dem $PtCl_4$ die Reaktion ein.

$$PtCl_4 + 4\,KJ = PtJ_4 + 4\,KCl.$$

Das PtJ_4 löst sich dann in dem Jodkalium mit rosaroter Farbe.

Weitere Versuche müssen natürlich ergeben, ob meine Ansicht sich bestätigt.

Der Versuch zur qualitativen Bestimmung der freien Chlorwasserstoffsäure lässt sich folgendermassen anstellen. Ein frisch platiniertes Platinblech wird nach dem Abwaschen mit Wasser wiederholt in eine KJ-Lösung getaucht und die letztere dabei so lange erneuert, bis keine Färbung von PtJ_4 mehr eintritt. (Färbt sich die Jodkaliumlösung nach wiederholter Erneuerung immer noch rötlich, so ist anzunehmen, dass das KJ nicht frei von Chlor ist, und dieses zur Reaktion nicht zu verwenden.) — Darauf spült man das Platinblech mit Alkohol und Wasser gründlich ab und taucht es längere Zeit in die auf Chlor zu prüfende Flüssigkeit. Das abgewaschene Blech legt man dann in verdünnte KJ-Lösung, die sich in einer Porzellanschale befindet, da bei Anwendung dieser die rötliche Färbung am besten bemerkbar ist. Bei Anwesenheit von freier Chlorwasserstoffsäure in der zu untersuchenden Flüssigkeit entsteht eine rötliche Färbung. Tritt nach etwa 12—24 Stunden keine Färbung der gut verdeckten KJ-Lösung ein, so kann man annehmen, dass die untersuchte Flüssigkeit frei von HCl ist.

Aachen, Elektrotechnisches Laboratorium, im Dezember 1889.

Über den Druck im Innern der Flüssigkeiten.

Von

A. Fick.

Soweit mir die Litteratur des Gegenstandes bekannt ist, hat noch niemand auf eine, wie mir scheint, höchst bemerkenswerte Folgerung aufmerksam gemacht, welche sich aus den bahnbrechenden Untersuchungen Pfeffers und van't Hoffs über den osmotischen Druck ziehen lässt, und welche es gestattet, die Grösse des Druckes zu berechnen, die von einer freien Oberfläche auf eine Flüssigkeit ausgeübt wird; eine Grösse, die bekanntlich von Stefan auf einem anderen Wege bestimmt ist.

In der That, wenn es richtig ist, dass die Moleküle eines gelösten Stoffes vermöge ihrer kinetischen Energie einen Druck auf die Wände ausüben, so ist die Folgerung gar nicht zu vermeiden, dass dies auch die Wassermoleküle thun, und dass also der ganze Druck an einem Punkte des Innern einer Flüssigkeit nicht wesentlich bedingt ist durch die Schwere der über diesem Punkte liegenden Flüssigkeitsschichten, sondern eben wie in einer Gasmasse durch die kinetische Energie der Moleküle und die dadurch bedingten Anstösse. Natürlich ist auch unter dieser Voraussetzung der gesamte Druck in einer tieferen Schicht grösser als in einer höheren, wie das auch in jeder Gasmasse der Fall ist; aber der wahre Druck an einer Stelle ist nicht zu verwechseln mit dem hydrostatischen Drucke an dieser Stelle, wie ihn das Manometer angiebt. Der wahre Druckwert kann nie manometrisch gemessen werden, da eben jede manometrische Vorrichtung eine Grenzfläche der Flüssigkeit haben muss, und es eben die Grenzflächen sind, welche gleichsam wie starre Wände den wahren Druck im Innern aufwiegen. Dass dieser wahre Druck im Innern einer Flüssigkeitsmasse bedeutend höher ist, als der manometrisch messbare Druck an derselben Stelle, ist längst bekannt. Stefan hat ihn für Äther bei dessen Siedepunktstemperatur auf Grund von anderen Betrachtungen geschätzt auf 1280 Atmosphären.

Aus dem osmotischen Drucke eines gelösten Stoffes lässt sich nun auf Grund der obigen Bemerkung der Gesamtdruck der Flüssigkeit

höchst einfach bestimmen. In der That muss ja dieser Gesamtdruck gleich sein dem Partialdrucke des gelösten Stoffes (seinem „osmotischen" Drucke) plus dem Partialdrucke des Wassers. Nun muss sich nach den Grundsätzen der kinetischen Gastheorie, die sich eben durch das Gesetz des osmotischen Druckes als anwendbar gezeigt haben, der Partialdruck des Wassers zu dem Partialdrucke des gelösten Körpers verhalten wie die Anzahl der Wassermoleküle zur Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes im selben Raume. Sehen wir an einem bestimmten Beispiele, wie gross sich der Gesamtdruck einer Lösung hiernach berechnet. In einem Versuche von Pfeffer[1]) übte Zucker in einer einprozentigen Lösung einen osmotischen Druck von 49·3 cm Quecksilber aus. Nun ist das Molekulargewicht des Zuckers 342, das des Wassers 18, also sind in einem beliebigen einprozentige Zuckerlösung enthaltenden Raume 1881 mal so viel Wasser- als Zuckermoleküle. Ebensovielmal grösser ist folglich der Partialdruck des Wassers als der osmotische Druck oder der Partialdruck des Zuckers, d. h. als 49·3 cm Quecksilber. Der Gesamtdruck der Lösung also ist $1882 \times 49{\cdot}3$ cm Quecksilber, d. h. rund 928 m oder 1221 Atmosphären. Es ist gewiss auffallend, wie nahe diese Zahl der von Stefan für Äther angegebenen kommt.

Den Vorgang des osmotischen Eindringens von Wasser in einen Raum, welcher eine Lösung enthält, durch eine Scheidewand, die dem gelösten Körper keinen Durchtritt verstattet, hätte man sich demnach nicht vorzustellen als bedingt durch die Anziehung zwischen den Molekülen des gelösten Körpers und des Wassers. Um diesen Vorgang in seinem Wesen aufzufassen, wollen wir uns zunächst einen vielleicht allerdings thatsächlich nicht herstellbaren Fall mit Gasen denken. Es sei eine Scheidewand gegeben, welche Wasserstoff durchlässt, nicht aber Sauerstoff. Auf ihrer einen Seite befinde sich Wasserstoff und auf ihrer andern Seite ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff unter gleichem Gesamtdrucke. Offenbar wird kein Gleichgewicht bestehen können, da eben nur die Wasserstoffmoleküle des Gemenges durch die Poren der Scheidewand auf die Wasserstoffmoleküle der andern Seite Stösse ausüben können. Da aber hier die Wasserstoffmoleküle in der Raumeinheit zahlreicher vorhanden sind, so werden solche so lange hinüberdringen, bis sie auf der Seite des Gemenges ebenso zahlreich in der Raumeinheit sind, bis also der Partialdruck des Wasserstoffes auf beiden Seiten gleich ist, dann ist aber der Gesamtdruck des Gemenges um den Partialdruck des Sauerstoffes höher, als der Druck auf der Seite

[1]) Siehe Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie S. 131.

des reinen Wasserstoffes. Ganz analog hätte man sich die Sache bei Osmose von Flüssigkeiten vorzustellen. Wenn eine für den gelösten Körper undurchdringliche Scheidewand eine Lösung von reinem Wasser trennt und es steht auf beiden Seiten der Flüssigkeitsspiegel gleich hoch, so kann kein Gleichgewicht bestehen, weil eben bloss die Wassermoleküle durch die Poren der Wand hindurch aufeinanderstossen können. Es werden also von der Seite, wo die Wassermoleküle dichter gedrängt sind, d. h. von der Seite des reinen Wassers, mehr Wassermoleküle hinüber, als von der andern Seite herüber wandern. Gleichgewicht, oder vielleicht richtiger gesagt, ein stationärer Zustand, kann erst eintreten, wenn sich auf der Seite der Lösung ebensoviele Wassermoleküle in der Raumeinheit befinden, als auf der Seite des reinen Wassers. Dann ist aber eben auf jener Seite der Druck wegen der ausser den Wassermolekülen vorhandenen Moleküle des gelösten Körpers der Druck um den Betrag des „osmotischen“ Druckes höher. Diese Vorstellung habe ich bereits im Jahre 1866 in meiner medizinischen Physik, 2. Auflage, S. 36 ausgesprochen.

Würzburg, den 19. April 1890.

Weitere Untersuchungen über den toten Raum bei chemischen Reaktionen.

Von

Prof. Oscar Liebreich.[1])

(Mit 40 Figuren im Text.)

In einer früheren Mitteilung (Sitzungsber. der Kgl. preuss. Ak. der Wiss. 1886, S. 959) habe ich auf eine eigentümliche Erscheinung aufmerksam gemacht, welche sich bei einigen langsam verlaufenden Reaktionen zeigt. Dieselbe besteht darin, dass in gewissen Teilen der Flüssigkeit die Umsetzung entweder gar nicht oder verspätet oder im geringeren Masse als in der übrigen Masse auftritt. Diese reaktionsfreien Teile habe ich mit dem Namen des toten Raumes bezeichnet.

Um die Ursache der Erscheinung des toten Raumes zu erforschen, ist eine neue Reihe von Versuchen angestellt worden, über welche ich in der vorliegenden Abhandlung berichte.

Als brauchbare Reaktionen benutzte ich, wie bisher, die Chloral-Chloroformreaktion und ausserdem die Jodausscheidung, welche beim Zusammenbringen von Jodsäurelösung und schwefliger Säure entsteht. Diese beiden sind für das Studium des toten Raumes die geeignetsten.

Andere Reaktionen, wie die von Adolf v. Baeyer angegebene Synthese des Indigos aus Orthonitrobenzaldehyd mit Aceton und Kalilauge zeigen ebenfalls die Erscheinung, aber ihre Dauer ist kürzer.

Es lag nahe, Messungen über die Ausdehnung des toten Raumes vorzunehmen, um dieselben zur Erklärung der Gesetzmässigkeit zu verwerten. Von der Ausführung derselben wurde jedoch vorläufig Abstand genommen, da es vor allem darauf ankommen musste, die qualitative Natur der Erscheinungen festzustellen, um eine breitere Basis der Anschauung zu gewinnen.

---

[1]) Aus den Sitzungsberichten der Kgl. preuss. Ak. der Wiss. (1889, S. 169 bis 197) mitgeteilt vom Verfasser.

I. Chloralreaktion.

§ 1. Zu derselben wurden benutzt:

1) Eine Lösung von 82·5 g Chloralhydrat im Liter Wasser, ($^1/_2$ Molekül im Liter),
2) Natriumcarbonatlösungen von 106 g im Liter (1 Molekül im Liter).

Es kamen auch Lösungen von doppelter Stärke zur Anwendung, jedoch tritt hier der Übelstand auf, dass das Natriumcarbonat bei der Abkühlung leicht auskrystallisiert, dieselben daher nur leicht angewärmt verwendet werden konnten. Das Reaktionsgemisch bestand aus gleichen Teilen der Lösungen.

Die Reaktion verläuft wie bekannt folgendermassen:

$$C_2Cl_3O_2H_3 + Na_2CO_3 = CHCl_3 + NaHCO_2 + NaHCO_3.$$

Chloralhydrat Natriumcarbonat Chloroform Natriumformiat Natriumbicarbonat.

Verschiedene Formen des toten Raumes.

§ 2. Wird das Chloralreaktionsgemisch in offene Reagensröhren von 10—30 mm Durchmesser gefüllt, so zeigt sich je nach der Konzentration der angewandten Flüssigkeit, wie bereits beschrieben (a. a. O.), die Ausscheidung des Chloroformnebels als eine milchige Trübung, über welcher eine klare Schicht, der tote Raum sich befindet. Der letztere grenzt sich scharf unter dem Flüssigkeitsmeniskus ab, und zwar in der Weise, dass die Oberfläche des Nebels eine diesem entgegengesetzte Krümmung darbietet (Fig. 1). Man beobachtet, falls die Konzentration nicht zu gering war, ein leichtes Steigen des Nebels. Die über dem Nebel stehende Flüssigkeit bleibt vollkommen klar, und zu keiner Zeit ist in dieser Schicht eine Ausscheidung des Chloroforms zu erkennen. Nach einiger Zeit, oft erst im Verlauf von einer halben Stunde, hat sich der Nebel gesenkt; es geschieht dies, indem sich grössere Tröpfchen bilden, die zu Boden sinken, um hier als zusammenhängende Chloroformflüssigkeit zu erscheinen. Noch nach 24 Stunden erkennt man die Stelle, bis zu welcher der Chloroformnebel sich erstreckt hatte, dadurch, dass an der Wand kleine Chloroformbläschen haften geblieben sind.

Fig. 1.

Eine Senkung in der Weise, dass sich der tote Raum als klare Flüssigkeit bis nach dem Boden des Gefässes vergrössert, konnte nie beobachtet werden.

§ 3. Füllt man Reagensröhren, welche durch einen Kork luftdicht verschlossen und mit dem letzteren nach unten aufgestellt werden, etwa

bis zur Hälfte mit dem Reaktionsgemisch, so tritt der tote Raum wie beschrieben ein. Derselbe ist jedoch nicht zu bemerken, wenn man das umgekehrt aufgestellte Reagensglas (Fig. 2) bis unter die konvexe Oberfläche füllt, so dass nur eine kleine Luftblase *a* übrig bleibt. Das Ausbleiben desselben ist jedoch nur scheinbar, es beruht auf einer optischen Täuschung. Taucht man nämlich das in Klammern befestigte

Fig. 2.

Fig. 3.

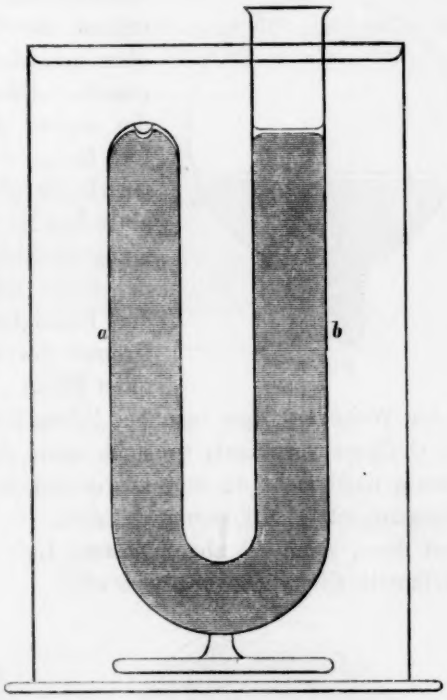


Fig. 4.

Reagensglas in einen mit Wasser gefüllten Glaskasten mit parallelen Wandungen (käufliche Aquarien), so wird der tote Raum wie in obenstehender Fig. 3 bei *a* sichtbar.

Da in einem durch einen Kork verschlossenen Reagensglase ein Druck auf die Flüssigkeit ausgeübt wird, so wurde durch Benutzung eines U-förmig gebogenen Rohres jede Druckänderung vermieden. Um im Wasserkasten die Beobachtung vornehmen zu können, war das offene Schenkelrohr *b* (Fig. 4) so hoch bemessen, dass es über dem Wasser hervorragte. Die Füllung geschah in der Weise, dass in dem Schenkel *a* eine kleine Luftblase belassen und die Flüssigkeit in beiden Schen-

keln gleich hoch stand. Beim Einstellen in den Wasserkasten konnte auch hier der tote Raum beobachtet werden.

§ 4. Die beschriebene Erscheinung bei kleinsten sichtbaren Luftblasen schien eine Abweichung der im § 2 beschriebenen Form zu zeigen. Um diese genauer beobachten zu können, wurden Rundkolben von etwa 150 ccm Inhalt benutzt, mit dem Reaktionsgemisch bis zu verschiedenen Höhen gefüllt und nach Verschluss der Öffnung mit der Kugel nach oben gerichtet in einem Wasserkasten aufgestellt. Hier zeigte sich, dass wenn nur die untere Kugelhälfte gefüllt war, der tote Raum sich in einer Ebene gegen die Oberfläche abgrenzte und an der Wand in einer dem Meniskus entgegengesetzten Krümmung allmählich abbog, wie in nebenstehender Figur ersichtlich. aa' ist die Grenze der Flüssigkeit gegen die Luft, $\alpha\alpha'$ die Grenze des Chloroformnebels gegen den toten Raum. Stellt man nun die Versuche in der Weise an, dass man bei jedem folgenden eine grössere Füllung des Gefässes vornimmt, so sieht man, dass die Begrenzung des toten Raumes nicht mehr als eine kontinuierliche, dem Meniskus gleichmässig entgegengesetzte Krümmung verläuft. — Eine solche Abweichung beginnt dann, wenn die abgeschlossene Luft durch eine ersichtlich überall gekrümmte Oberfläche begrenzt wird.

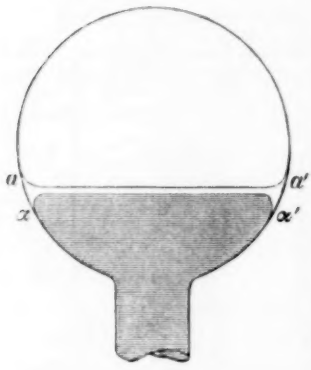


Fig. 5.

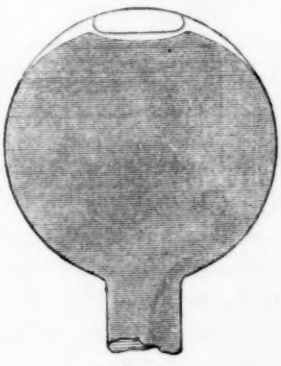


Fig. 6.

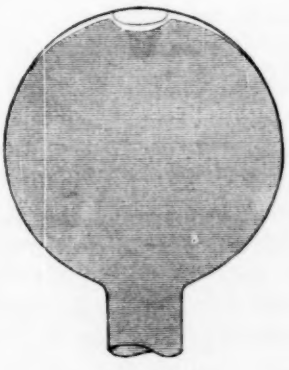


Fig. 7.

In Figur 6 beginnt diese beschriebene Form aufzutreten. Figur 7 zeigt deutlich die Abweichung.

Nach diesen Versuchen schien es wichtig, die Abhängigkeit der Gestalt des toten Raumes von der Form der Flüssigkeitsoberfläche weiter zu verfolgen.

§ 5. Ich hatte schon in der ersten Abhandlung (a. a. O.) beschrieben, dass in einem prismatischen Glaskasten der tote Raum sich in folgender Weise darstelle: dort, wo die Flüssigkeitsoberfläche Figur 8 aa' eben ist, bildet die Grenze des Chloroformnebels $\alpha\alpha'$ eine der Oberfläche parallele Ebene, da wo die Entfernung der Glasplatten des

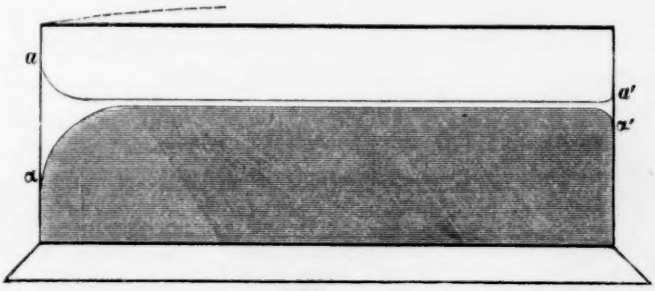


Fig. 8.

Prismas von einander eine relativ geringe ist und sich ein aufwärts steigender Meniskus bildet, krümmt sich die Grenzfläche des Chloroformnebels dem Flüssigkeitsmeniskus entgegengesetzt nach unten. Die Oberfläche des Chloroformnebels bildet auch in diesem Falle einen Gegenmeniskus. Anders verhält es sich bei folgender Anordnung. Durch Glasplatten, welche in einem Winkel sich verstellen lassen, ist man in der Lage, verschiedene Menisken herstellen zu können. Die zu dem Versuche benutzten Glasplatten A befanden sich oben in Messingfassung mit Charnier beweglich und konnten an einem Stativ befestigt in das Reaktionsgemisch B eingetaucht werden. Bei einem Winkel von 9°—15°, unter dem sich die Kanten der Glasplatten berührten, zeigte sich folgendes Bild: aa' ist die Grenze der Flüssigkeitsschicht, $\alpha\alpha'$ die Grenze des Chloroformnebels. Man ersieht hier, dass

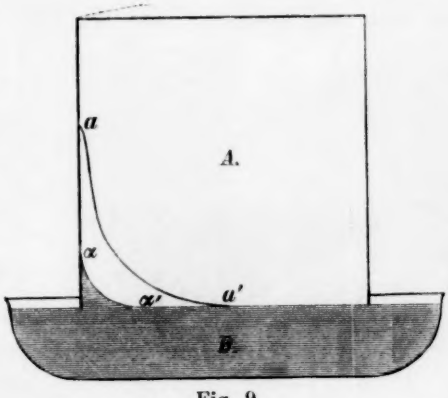


Fig. 9.

die Oberfläche des letzteren mit der Flüssigkeitsoberfläche sich in gleich gerichteter Weise krümmt. Der tote Raum wird also in diesem Falle in anderer Weise, wie bisher beschrieben, begrenzt. Bei den nächsten Versuchen treten solche Abweichungen noch deutlicher hervor.

§ 6. Die bisher beschriebenen Formen zeigen, dass, wenn man eine Abhängigkeit der Krümmungsfläche des Chloroformnebels von der Oberfläche der Flüssigkeit, in der er entsteht, hypothetisch annimmt, diese nicht allein bestimmend für die Form des toten Raumes sein kann, sondern andere Wirkungen mit in Betracht gezogen werden müssen.

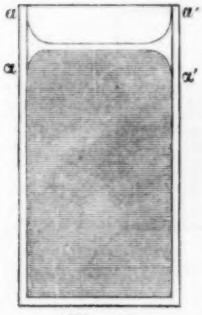


Fig. 10.

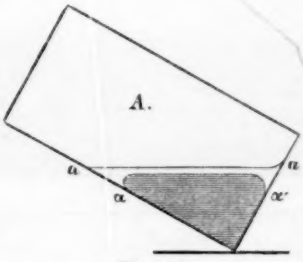


Fig. 11.

Benutzt man eine Glasflasche mit vierseitigen parallelen Wandungen, so verläuft die Erscheinung in Übereinstimmung mit dem Versuch des § 5 im prismatischen Kasten. An den Wänden (Fig. 10), wo die kapillare Erhebung der Flüssigkeit stattfindet, ist die Oberfläche des Chloroformnebels $\alpha\alpha'$ in entgegengesetzter Richtung, wie der Flüssigkeitsmeniskus aa' gekrümmt. Es wurden nun folgende Modifikationen eingeführt.

Die Glasflasche A wurde schräg gestellt (Fig. 11), die Füllung nun so weit vorgenommen, dass die Flüssigkeit vier Wände berührt. Es bildet dieselbe dann an der Bodenwand einen stark gekrümmten Meniskus, an der dem Boden gegenüberliegenden Seite dagegen berührt die Flüssigkeit fast in einer horizontalen Ebene die Wand.

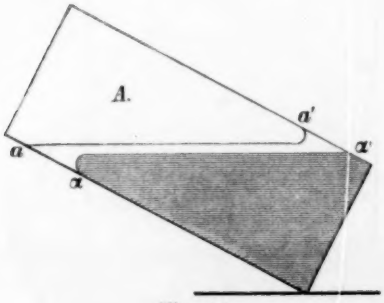


Fig. 12.

Es zeigt sich hier, dass an einer Seite, wo der Meniskus der Flüssigkeit am stärksten gewölbt ist, a', sich die Oberfläche des Chloroformnebels in entgegengesetzter Richtung krümmt. Auf der Seite, wo die Oberflächenkrümmung sehr klein ist, a, wird eine fast eben so starke Krümmung der Oberfläche des Chloroformnebels α beobachtet, wie auf der Seite $a'\alpha'$. Noch deutlicher wird die Erscheinung, dass auch unter einer Flüssigkeitsoberfläche mit ge-

ringerer mittlerer Krümmung eine stärkere Wölbung der Fläche des Chloroformnebels auftreten kann, wenn die Füllung so geschieht, dass bei dem schräg liegenden Gefäss A (Fig. 12) zwei gegenüberstehende parallele Wände oben und unten von dem Reaktionsgemisch berührt werden, es liegt hier unter der stärkeren gekrümmten Fläche des Meniskus bei a' die fast ebene Grenzfläche des Chloroformnebels bei a'. Unter der fast ebenen Oberfläche der Flüssigkeit bei a befindet sich, wie bei Fig. 11, eine stark gekrümmte Fläche des Chloroformnebels. Ich möchte jedoch bemerken, dass diese Formen nicht immer mit derselben Regelmässigkeit beobachtet wurden.

Fig. 13.

Wird die Flasche mit dem Reaktionsgemisch gefüllt schräg mit der verschlossenen Öffnung nach unten gestellt, so zeigt sich, ähnlich wie bei dem Rundkolbenversuch § 4 beschrieben, die in der Figur 13 gezeichnete Form.

§ 7. Da bei diesen und anderen Versuchen an der Wand ein keilförmiges Stück a und a' des toten Raumes sichtbar wurde, so war es angezeigt, eine Anordnung zu treffen, welche es gestattete, den toten Raum bei einer Oberfläche zu beobachten, bei welcher die Seitenwände ac und bc sich in horizontaler Lage befanden.

Es wurden parallelepipedische Glasträge von 80 mm Höhe, 47 mm Länge und 34 mm Breite angewandt. Auf den eben geschliffenen Rand wurden verschieden grosse Glasplatten gelegt, welche das Gefäss nur teilweise zudeckten, so dass also beliebig grosse Öffnungen frei gelassen werden konnten. Beim Auflegen einer einzigen Platte konnte entweder Öffnung auf einer Seite oder beim Auflegen in die Mitte zwei Seitenöffnungen erhalten werden. Es wurden auch zwei Platten an der Seite aufgelegt, so dass eine mittlere Öffnung frei blieb. Vor Anstellung des Versuchs wurde der Glastrog auf einen kleinen Nivelliertisch gestellt und seine Ränder mit Hülfe einer Libelle in eine horizontale Lage gebracht. Es wurde dann der Trog nach Auflegung der Glasplatten mit dem Chloralreaktionsgemisch gefüllt und zwar so, dass

Fig. 14.

Fig. 15.

die Öffnung des Troges von einer möglichst konkav gespannten Oberfläche begrenzt wurde. Die Formen des toten Raumes zeigen sich in beistehenden Figuren wie folgt. Bei nur einem konkaven Flüssigkeitsmeniskus (Fig. 14 und 15) ist stets an der seitlichen vertikalen Wand *b* das Profil der Chloroformnebelfläche nach unten entgegengesetzt dem Meniskus abgebogen. Auf der Seite der bedeckenden Glasplatte *e* dagegen, dort wo die Flüssigkeitsoberfläche sich nach oben wendet, ist die grösste Annäherung des Nebels an dieselbe bei *a*. Von diesem Punkte an geht das Profil der Grenze des Nebels als gerade schräg aufsteigende Linie an die untere Seite der bedeckenden Glasplatte bei *c*. In ganz ähnlicher Weise findet die Begrenzung in derjenigen Anordnung statt, welche in Fig. 16 wiedergegeben ist. Die bedeckende Platte

Fig. 16.

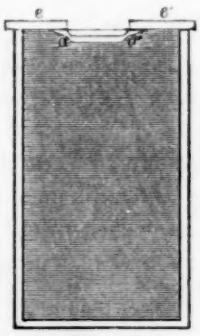


Fig. 17.

Fig. 18.

e liegt auf der Mitte der Oberfläche, zu beiden Seiten befindet sich die konkav gewölbte Oberfläche der Flüssigkeit. Der tote Raum liegt hier unter der bedeckenden Glasplatte *e*, und zwar bildet die Grenze des Chloroformnebels eine ebene Fläche unter der Glasplatte. Dieselbe legt sich dann beinahe vollständig an die aufsteigende Krümmung des Flüssigkeitsmeniskus bei *a* und *a'* an, und verläuft dann der Flüssigkeitsoberfläche parallel, um an der vertikalen Wand ebenso wie in Fig. 14 und 15 dem Flüssigkeitsmeniskus entgegengesetzt abzubiegen.

Bedecken die Glasplatten *e* und *e'* die seitlichen Teile des Gefässes (Fig. 17), so befindet sich nach der Füllung mit dem Reaktionsgemisch die Flüssigkeitsoberfläche in der Mitte des Gefässes. Der tote Raum wird dann von dem Chloroformnebel in der Weise begrenzt, dass zuerst die Oberfläche desselben parallel mit der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit verläuft, dann sich dort umbiegt, wo die Flüssigkeitsoberfläche in die Höhe steigt und schliesslich in schräg aufsteigender Richtung sich nach den bedeckenden Glasplatten *e* und *e'* zuwendet.

Alle diese Erscheinungen treten auch bei grösseren und kleineren Gefässen stets mit derselben Regelmässigkeit ein. Dagegen habe ich folgende Form des toten Raumes nicht konstant beobachten können: Lässt man die bedeckende Platte nur sehr klein sein, wie in Fig. 18, so bildet sich die nach der Wand zugehende schräg aufsteigende Oberfläche des Chloroformnebels. Dieselbe legt sich jedoch nicht an die obere Glaswand an, sondern biegt nach der vertikalen Wand ab und schliesst bei *c* an dieselbe an. Diese Versuche machen es wahrscheinlich, dass ausser der Flüssigkeitsoberfläche die feste Glaswand sich an der Bildung des toten Raumes beteiligt. Um daher den gemeinsamen Einfluss der Wand und der Flüssigkeitsoberfläche weiter zu verfolgen, wurden folgende Versuche angestellt.

§ 8. Es wurde die Begrenzung der Reaktionsflüssigkeit durch eine Libellenluftblase in einem cylindrischen Rohr hergestellt. Dies

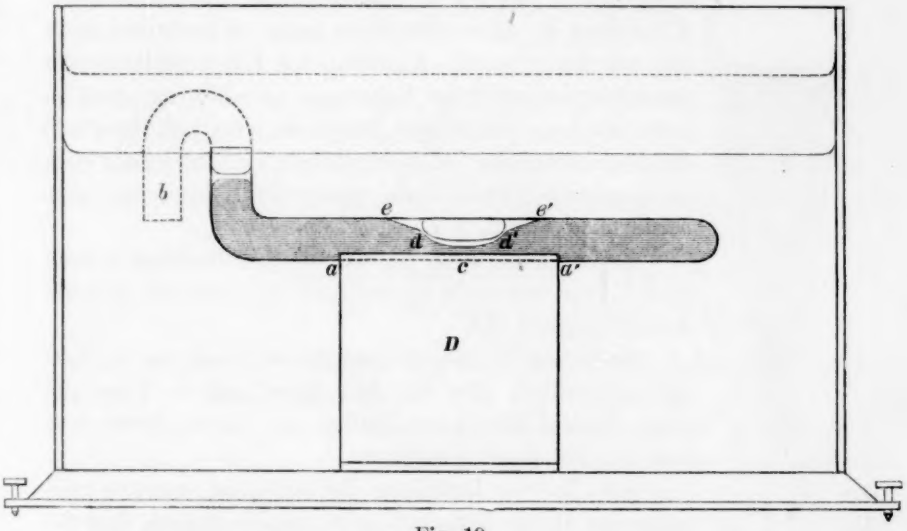


Fig. 19.

geschah folgendermassen (Fig. 19). Das Rohr war 18 mm weit, 160 mm lang, am Ende entweder rechtwinklig gebogen oder mit einer Bogenkrümmung versehen. Es wurde dasselbe mit dem Reaktionsgemisch gefüllt, auf einen Glastrog *D* gelegt, dessen Wände bei *aa'* ein wenig ausgeschnitten waren, um das Abrollen zu verhindern, und so in einen entsprechend grossen Wasserkasten mit parallelen Wandungen hineingesetzt, um bei der Beobachtung die durch die cylindrische Gestalt des Rohres bedingte optische Wirkung aufzuheben. Bei Anwendung eines

rechtwinklig gebogenen Rohres ragte das freie Ende über die Oberfläche des Wassers hinaus, bei einem doppelt gebogenen Rohr tauchte die Öffnung ins Wasser (*b*). Um die Libellenluftblase in die Mitte des Rohrs zu bringen, befand sich der Wasserkasten auf einem Nivelliertischchen.

Vor der Entstehung des toten Raumes änderte, ohne sich zu verschieben, die Libellenblase ihre anfängliche Form; sie verlängerte sich um ein Bedeutendes, und zwar bei einer Länge von etwa 30 mm um ungefähr 10 mm. Wie bei allen bisherigen Versuchen markierte sich die Grenze des Chloroformnebels scharf und zeigte folgende Gestalt. Die Krümmung unter der Flüssigkeitsoberfläche hatte denselben Sinn wie diejenige der Libellenblasenoberfläche. Die gegenseitige Entfernung der beiden Oberflächen war bei *c*, dort wo die mittlere Krümmung der Blasenfläche ihren kleinsten Wert hat, am grössten, und bei allmählicher Zunahme der mittleren Krümmung der Blasenoberfläche nahm sie mehr und mehr ab, um dort, wo die Richtung des Libellenblasenprofils scheinbar senkrecht zur Röhrenaxe ist (*dd'*), fast ganz zu verschwinden. Von diesem Punkte an zeigt sich das Profil der Begrenzung des Chloroformnebels als eine schräg nach oben gehende gerade Linie, welche die Röhrenwand oben berührt, *ee'* (vergl. § 7.).

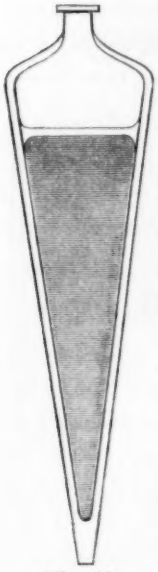


Fig. 20.

Es ist gleichgültig, ob man die Libellenblase grösser oder kleiner wählt, die Erscheinung tritt stets mit gleicher Regelmässigkeit auf.

Besonders bei diesem Versuche wird man auf die Vermutung geführt, dass die feste Wand auf die Form des toten Raumes ebenso von Einfluss ist wie die Beschaffenheit der Flüssigkeitsoberfläche.

§ 9. Bei der Anstellung des Versuches in einem prismatischen Kasten hatte sich sehr deutlich gezeigt, dass die Reaktion nicht an allen Stellen des Gefässes gleichzeitig eintritt. Gewöhnlich unter der Oberfläche da, wo sie am breitesten ist, beginnend, schob sich die Reaktion schollenweise in die von den Glasplatten verengten Teile der Flüssigkeit vor.

Um den Einfluss der Wand auf die Zeit des Reaktionseintrittes zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt.

Das Chloralreaktionsgemisch wird in ein aufrecht befestigtes, 230 mm hohes und 50 mm breites Indigolösungsprisma gefüllt, Fig. 20, dessen Seitenwände einen Winkel von etwa 8° mit einander einschliessen.

Um die Dichte des Nebels beurteilen zu können, wird das Prisma so aufgestellt, dass man durch die parallelen Glaswandungen desselben hindurchsehen konnte. Man beobachtet nun, dass unmittelbar unter der Flüssigkeitsoberfläche sich haarscharf der tote Raum bildet; während hier der Chloroformnebel eine grosse Dichte zeigt, sind die unteren Schichten anfangs klar, um allmählich auch ihrerseits die Trübung anzunehmen. Die Spitze füllt sich zuletzt und anscheinend besonders verzögert. Man kann also sagen, dass die Reaktion in einem Flüssigkeitsquantum um so später eintritt, je grösser die zu ihm gehörige Wandfläche in Verhältnis zu seinem Rauminhalt ist.

§ 10. Bringt man in Kapillarröhren einen einzigen Flüssigkeitsfaden hinein, so beobachtet man unter dem Mikroskop (Fig. 21) die Ausscheidung des Chloroformnebels als feine Punkte *a*, die sich allmählich zu Tröpfchen vereinigen. Die beiden Enden des Flüssigkeitsfadens b, *b'* bleiben jedoch vollkommen klar. Ich betone hier besonders, dass man nicht mehrere von einander getrennte Flüssigkeitsfäden in dem Kapillarrohr haben soll, weil sonst die beschriebene Erscheinung nicht eintritt, und werde auf diesen Punkt später zurückkommen (s. § 12 Schluss). Als Beispiel diene folgender Fall:

Fig. 21.

Weite des Kapillarrohrs 0·336 mm,
Länge des Flüssigkeitsfadens 36 mm,
Länge des toten Raumes 2·080 mm.

Die Messungen wurden mit einem Mikroskop von C. Zeiss, Jena, nach bekannter Methode ausgeführt.

§ 11. Die bisher beschriebenen Versuche zeigen ein regelmässiges Bild, das in keinem Falle ohne weiteres auf Grund der Erfahrungen, die wir gegenwärtig über chemische und physikalische Vorgänge besitzen, gedeutet werden kann. Vor allem war es nötig, chemische und physikalische Einflüsse, die möglicherweise bei der Entstehung des toten Raumes beteiligt sind, auf ihre Mitwirkung bei dem Zustandekommen der Phänomens hin zu prüfen. Solche sind:

1) Verdampfung, da das Chloroform eine hohe Dampfspannung besitzt und bei 62° siedet;

2. Strömungserscheinungen, welche von der Verdampfung abhängig sind;

3) einfache Senkung und

4) sogenannte Kontaktbewegungen.

§ 12. Es unterliegt keinem Zweifel, dass bei der Bildung des Chloroforms ein Teil desselben verdampft. Aus diesem Grunde ist das Ausbleiben des Chloroformnebels in Flüssigkeit von grosser Oberfläche und kleinem Volumen nicht mit Sicherheit als toter Raum anzusprechen. Die Verdampfung aber als Ursache des toten Raumes anzunehmen, ist schon durch die scharfe Grenze und eigentümliche Form desselben ausgeschlossen. Es giebt allerdings eine Versuchsanordnung, welche, wenn nur für sich allein betrachtet, zu der Anschauung führen könnte, dass die Verdampfung die Ursache des toten Raumes sei. Verschliesst man ein mit dem Reaktionsgemisch halb gefülltes Reagensglas durch einen mit Chloroform getränkten Wattebausch, so tritt der tote Raum nicht ein. Man kann sich hier vorstellen, dass das Chloroform, welches sich im Reaktionsgemisch bildet, nicht verdunsten kann, weil die Luft darüber mit Chloroform gesättigt ist. Man sieht aber auch bei einem bereits gebildeten toten Raum denselben verschwinden, wenn ein Bausch mit Chloroform getränkt eingeführt wird. Es füllt sich der tote Raum mit Chloroformnebel. Diese letzte Thatsache weist darauf hin, dass die Wirkung des Chloroformdampfes nicht in einer Behinderung der Verdampfung zu suchen ist, sondern in einer anderen Eigenschaft, nämlich in dem Einfluss auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Dafür spricht folgender Versuch. Bedeckt man in einem Rohr von einigen Millimetern Weite das Reaktionsgemisch mit einem Tropfen Safrol, so könnte das Chloroform, welches sich bildet, in diesen Tropfen hineindiffundieren und ein toter Raum sich bilden, es zeigt sich jedoch derselbe nicht. Anders verhält sich der Vorgang, wenn man an Stelle des Safrols Paraffinöl anwendet, wobei ebenfalls das Chloroform hineindiffundieren kann, hier zeigt sich der tote Raum; also kann die Ursache nur in einer verschiedenen Wirkung dieser beiden Substanzen auf die Oberfläche angenommen werden. Zur Unterdrückung des toten Raumes gehört übrigens eine vollständige Sättigung der über der Flüssigkeit sich befindenden Luft. Bedeckt man nämlich die Flüssigkeit an der Oberfläche in der Mitte mit einem Chloroformtropfen *a* (Fig. 22), so wird an den Seiten bei *b* und *b'* der tote Raum sichtbar, da hier keine Sättigung der Luft mit Chloroformdampf stattfindet.

Fig. 22.

Aus diesen Thatsachen erklärt sich auch, weshalb in allen den Fällen, in welchen über der Reaktionsflüssigkeit nur ein kleiner lufthaltiger abgeschlossener Raum sich befindet, wie in den Versuchen § 3 Fig. 3 und § 4 Fig. 7 und bei der Libellenblase, § 8 Fig. 19,

der tote Raum einige Zeit nach seiner Bildung wieder verschwindet. Es ist ferner auch verständlich, weshalb die gleiche Erscheinung auftritt, wenn in einer Kapillarröhre mehrere durch Lufträume a (Fig. 23) von einander getrennte Fäden des Reaktionsgemisches sich befinden. Man sieht in diesem Falle zunächst an den Enden des Flüssigkeitsfadens die toten Räume b entstehen, wie in § 10 Fig. 21; dieselben verschwinden, sobald in den Lufträumen a, welche kälter als die Reaktionsflüssigkeit sind, sich Chloroform (Fig. 24) in Tröpfchen kondensiert, während an den freien Oberflächen b der tote Raum bestehen bleibt.

Fig. 23.

Fig. 24.

Wenn ferner die Verdampfung des Chloroforms die Ursache des toten Raumes wäre, so müsste derselbe selbstverständlich um so grösser sein, je höher die Temperatur des Reaktionsgemisches genommen wird. Der Versuch lässt aber gerade das entgegengesetzte Verhalten erkennen. Es wird der tote Raum um so grösser, je niedriger die angewandte Temperatur ist.

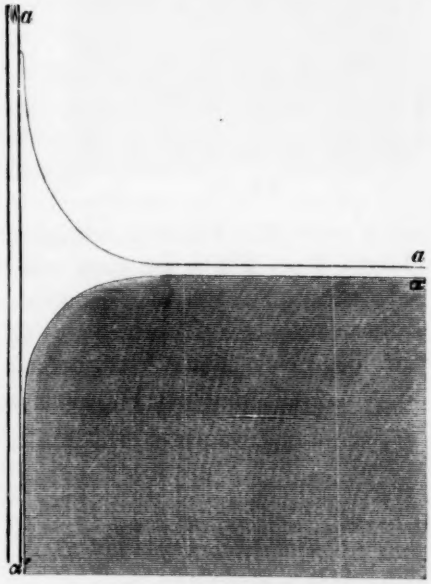


Fig. 25.

§ 13. Einen weiteren Punkt zur Beurteilung der auftretenden Verhältnisse bietet die Gestalt der Flüssigkeitsoberfläche. Gehen wir von der Annahme aus, dass die Verdampfung mit der mittleren Krümmung einer konkaven Fläche zunimmt, so würde jedesmal der grösseren mittleren Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche eine grössere Entfernung des Chloroformnebels von ihr entsprechen. Betrachten wir die im § 5 beschriebene Form des toten Raumes: so lange noch die Fläche aa (Fig. 25) horizontal ist, wird die Verdampfung an allen ihren Stellen eine gleichmässige sein, an diesen Stellen könnte also die Begren-

zung des toten Raumes infolge von Verdunstung wirklich einer Ebene entsprechen. Beim Beginne der Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche nimmt die Verdampfungsgeschwindigkeit zu; denken wir uns die Oberfläche des Nebels als Verdampfungsgrenze, so würde hier die Möglichkeit eines solchen Vorganges vielleicht angenommen werden können, da in der That die Krümmung aa der Verdampfungsgrenze mit den eben dargelegten Auseinandersetzungen nicht im Widerspruche steht. Dass aber diese hypothetische Annahme nicht den Thatsachen entspricht, zeigt die nachfolgende Betrachtung.

In Fig. 26 ist die Flüssigkeitsoberfläche aa', die Grenze des Chloroformnebels $a\,a'\,a''\,a'''$, die a gegenüberliegende Abbiegung der Oberfläche des Chloroformnebels würde bis zur Mitte der Flüssigkeitsoberfläche aa' gerade so wie in Fig. 25 möglich erscheinen. Dem entsprechend müsste aber von a'' ab die Abbiegung der Oberfläche des Chloroformnebels entgegengesetzt weiter verlaufen. Statt dessen nähert sich diese Oberfläche beinahe bis zur Berührung der Flüssigkeitsoberfläche bei a'' und tritt von hier schräg nach oben an die bedeckende Glasplatte. Diese Thatsache steht mit der zuerst eingeführten Hypothese in grellem Widerspruch, denn es entspricht der grössten mittleren Krümmung nur auf einer Seite die grösste Tiefe des toten Raumes, und die Annahme der Verdampfung als Entstehungsursache des toten Raumes wird bei dieser Form unmöglich.

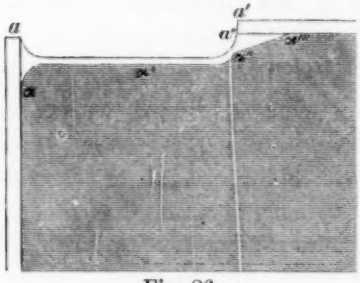


Fig. 26.

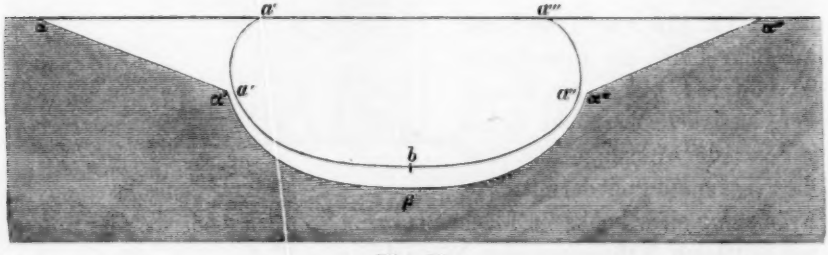


Fig. 27.

Noch schlagender wird die Abweisung der Verdampfungshypothese bei der Betrachtung des toten Raumes unter der Libellenblasenoberfläche (Fig. 27). Hier ist die mittlere Krümmung bei b am kleinsten

und vergrössert sich symmetrisch nach beiden Seiten; die grösste Breite des toten Raumes jedoch ist bei $b\beta$ und mit Zunahme der mittleren Krümmung verengert sich derselbe Bei $a'\ a'$ und $a''\ a''$ findet scheinbar Berührung der Flüssigkeitsoberfläche und des Chloroformnebels statt. Von hier aus tritt dessen Grenze aa' und $a''a'''$ in schräger Richtung an die Röhrenwand heran. Wäre die Verdampfung wirklich die Ursache des regelmässig sich abgrenzenden Chloroformnebels, so müsste die Grenzfläche desselben $a'a''$ die entgegengesetzte Krümmung zeigen und bei $b\beta$ die grösste Näherung an die Flüssigkeitsoberfläche stattfinden.

Nach den Berechnungen von Sir William Thomson (Proceedings of the Royal Society of Edinburg 1869—1870) können bei den geringen Niveaudifferenzen der Flüssigkeitsoberfläche aus den an den verschiedenen Stellen der Libellenblase vorhandenen Spannungsdifferenzen überhaupt nur sehr geringe Verdampfungsunterschiede sich ergeben. Wenn man daher eine durch Verdampfung weniger chloroformhaltige Schicht unter der Oberfläche annehmen wollte, so würde dieselbe für das Auge, wenn überhaupt wahrnehmbar, nur gleichmässig verlaufen können, und vor allen Dingen würde dieselbe sich in gleicher Richtung wie die Libellenblase gekrümmt an dieselbe anlegen müssen.

§ 14. Es lässt sich noch auf weitere Weise zeigen, dass die Verdampfung nicht die Ursache der Bildung des toten Raumes sein kann.

Während die bisher beschriebenen Versuche sich dadurch charakterisierten, dass bei ihnen die freie Flüssigkeitsoberfläche eine konkave war, sollen jetzt einige Gestalten des toten Raumes beschrieben werden, die einer konvexen entsprechen.

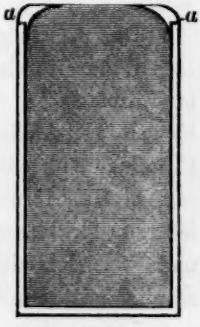


Fig. 28.

Es wurden kleine parallelepipedische Glaströge mit quadratischer Grundfläche benutzt und mit dem Reaktionsgemisch bis zum Rande so hoch angefüllt, dass die Flüssigkeitsoberfläche einen convexen Meniskus bildete. Ein zweites Gefäss erhielt zur Vergleichung bloss Füllung zu dreiviertel, wobei die Oberfläche also einen konkaven Meniskus zeigte. Nach Eintritt der Reaktion war folgende Erscheinung zu beobachten. In dem ersten Gefäss (Fig. 28) konnte ein toter Raum mit blossem Auge nicht wahrgenommen werden, dagegen trat in dem zweiten Gefäss mit konkavem Meniskus die gewöhnliche Erscheinung des toten Raumes zu Tage (s. Fig. 10). Da die Wölbung der Oberfläche in dem ersten Gefäss bei Beobachtung mit dem blossen Auge die Be-

urteilung, ob unter derselben eine klare Schicht sich befinde, unmöglich machte, so musste ein anderes Verfahren zur Prüfung der Ausdehnung des toten Raumes eingeschlagen werden. Ich bediente mich zu dem Zweck kleiner Kapillaren von 0·6 mm Durchmesser und dünner Wand, mit denen die Oberfläche abgesaugt wurde. Wenn man aus den mittleren Teilen des konvexen Meniskus abhebt, enthält die Kapillare nur trübe Flüssigkeit, von den seitlicheren gemischte, ganz am Rande vollkommen klare. Die letztere nebelfreie Partie liess sich auch bei der direkten Besichtigung von oben erkennen. Bei diesem Verfahren muss man sich beeilen, da sich in den Kapillaren sehr bald ein toter Raum bildet. Eine sichere Hand hebt die Flüssigkeit besser ab, als Apparate, welche in Anwendung gezogen waren.

Von dem zweiten Glasgefäss, in welchem der konkave Meniskus war, konnte mit Leichtigkeit klare Flüssigkeit abgehoben werden.

Füllt man einen Glastrog mit Flüssigkeit so auf, dass dieselbe durch eine Ebene begrenzt wird, so zeigt sich nur an den Kanten eine kleine klare Stelle. An zahlreichen anderen Gefässen wurde dieselbe Erscheinung mit Hülfe von Kapillaren beobachtet, so auch an einer halbkugelförmigen Schale von 5 cm Durchmesser (Fig. 29). Der Nebel trat bis zur Oberfläche, und nur an den Seiten war eine der Oberfläche gleich gerichtete Abbiegung des Chloroformnebels $\alpha\alpha'$ zu bemerken.

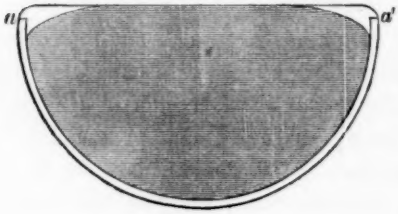


Fig. 29.

Diese Erscheinungen sind wiederum mit der Annahme, dass der tote Raum durch Verdampfung von Chloroform gebildet werde, nicht in Einklang zu bringen, denn in diesem Falle müsste sich derselbe ebenso gleichmässig unter einer konvexen wie unter einer konkaven Flüssigkeitsoberfläche zeigen.

§ 15. Die Senkungs- und Strömungserscheinungen habe ich zur Erklärung des toten Raumes ebenfalls in Betracht gezogen, und es zeigt sich bei einzelnen Formen eine nicht zu verkennende Ähnlichkeit mit denselben. Zu den Versuchen wurde eine Mischung von Lycopodium in Alkohol oder Terpentinöl benutzt. Zweckmässig entfernt man die schwerer sinkenden Samen durch Schlemmen und benutzt eine nicht zu dicke Mischung. Werden die in den Versuchen von § 7 angewandten Glaströge mit partieller Bedeckung benutzt, so sieht man den Beginn einer Senkung unter der Glasplatte; ein Strom der

Samen bewegt sich unter der freien Oberfläche und etwa 10 mm tief an der an dieselbe anstossenden Wand entsteht ein Wirbel, der zur Bildung eines lycopodiumfreien Raumes führt.

Wird der prismatische Kasten (s. § 5) mit der Mischung gefüllt, so tritt durch die Senkung eine sehr scharfe Begrenzungslinie ein, welche die Trübung von der klaren Flüssigkeit trennt. Jedoch konnte nie eine dem Meniskus entgegengesetzte Abgrenzung bemerkt werden.

Füllt man den in § 4 beschriebenen Rundkolben mit dem Lycopodiumgemisch, indem man eine Luftblase in der Kugel belässt und stellt den Apparat behufs Erteilung gleichmässiger Temperatur in den Wasserkasten, so ist eine Senkungserscheinung zu beobachten, welche dem toten Raume ähnlich ist. Diese Ursache kann aber bei der Chloralreaktion nicht ins Spiel kommen, da in dem bei dieser auftretenden reaktionslosen Raum überhaupt kein Niederschlag entsteht.

Die bei den Senkungserscheinungen eintretenden Wirbel können auch bei dem Chloroformnebel bisweilen beobachtet werden. Dass diese aber nicht zur Bildung eines toten Raumes führen, zeigen folgende Versuche.

Bringt man zwischen zwei Glasplatten, welche durch 0·25 mm dicke Kautschukblättchen von einander getrennt sind, einige Tropfen des Chloralreaktionsgemisches, so entsteht nach einiger Zeit eine kleine Chloroformnebelinsel von totem Raum umgeben, ohne dass sich die Kontur desselben durch Strömung ändert (Fig. 30). Mit Sicherheit kann man ferner mit Hilfe von Kapillaren erkennen, dass Wirbelbewegungen oder sogenannte Kontaktbewegungen der ausgeschiedenen Chloroformtröpfchen nicht die Ursache sind. Füllt man nämlich eine Kapillare von 0·34 mm Durchmesser mit dem Chloralreaktionsgemisch, so dass ein kontinuierlicher Flüssigkeitsfaden sich in derselben befindet, so sieht man mit Hülfe des Mikroskops, dass bei Bildung des toten Raumes die Ausscheidung des Chloroforms als Nebel erfolgt, ohne dass die zuerst ausgeschiedenen punktförmigen Massen und die später sich bildenden Chloroformtröpfchen irgend welche Bewegung gegen einander zeigen.

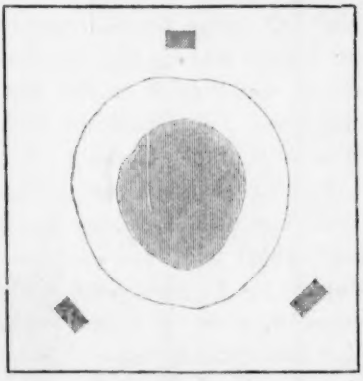


Fig. 30.

II. Versuche mit Jodsäure und schwefliger Säure.

§ 16. Zu den Reaktionen wurde benutzt: 1) eine Lösung von 0·25 gr Jodsäure im Liter, 2) schweflige Säure von der Konzentration 0·887 im Liter, mit Jodlösung titriert. Nach der Landoltschen Formel (Sitzungsberichte d. Kgl. preuss. Ak. d. Wiss. 1886, S. 210) mussten auf 100 Volumteile Jodsäure weniger als 109·28 Volumteile schweflige Säure gerechnet werden. Bei den folgenden Versuchen waren es 106·44, wenn die Mischung aus 10 ccm Jodsäure und 3 ccm schwefliger Säure hergestellt wurde.

§ 17. Das zentrale Auftreten der Jodstärkereaktion im Zentrum einer vertikal stehenden Glasröhre hatte ich bereits in der ersten Abhandlung hervorgehoben.

Von entscheidender Bedeutung für das Hervorrufen der Erscheinung ist die richtige Bearbeitung der Glaswand. Da bei Wiederholung der Versuche von anderer Seite die von mir beschriebenen Erscheinungen nicht beobachtet werden konnten, so sehe ich mich veranlasst, das angewandte Reinigungsverfahren der Glaswand näher anzugeben. Zur Verwendung kommende Glasröhren, Glasperlen, Uhrgläser u. s. w. sind mit einem Gemisch aus Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure zu kochen und nachher mindestens 20 Minuten lang mit einem starken Strom von Wasser, zuletzt destilliertem, zu spülen, worauf man sie — und zwar die Glasröhren vertikal gestellt — in einem auf 100° erhitzten Schrank trocknet. Neue Röhren, welche von vornherein als brauchbar sich erwiesen hatten, wurden nach dem jedesmaligen Versuch vor dem Trocknen in einem Cylinder mit destilliertem Wasser aufbewahrt und zwar so, dass sie sich völlig unter der Oberfläche befanden. — Es giebt wohl noch viele andere Methoden, Glaswände zu reinigen, aber für meine Versuche hat sich gerade das im Vorstehenden auseinandergesetzte Verfahren als das zweckmässigste bewährt.

Die Erscheinung des zentralen blauen Fadens lässt sich in folgender Weise hervorrufen. In einem Becherglas (Fig. 31) werden, je nach der Dicke des Rohres, 10—60 ccm Jodsäurelösung eingefüllt und mit der korrespondierenden Menge schwefliger Säure nebst Stärkelösung versetzt. Das Rohr ist an einem Ende mit einem dickwandigen Gummiballon und Quetschhahn versehen, mit deren Hilfe man die Flüssigkeit bis zu einer Höhe von etwa 35 cm aufsteigen lässt. Aus später anzuführenden Gründen darf die Röhre nicht an denjenigen Stellen berührt werden, welche das Reaktionsgemisch umgeben.

Benutzt man Glasröhren von etwa 5—10 mm Durchmesser und 40 cm Länge, so zeigt sich nach Verlauf von 5—10 Minuten in der

Hauptaxe des Flüssigkeitscylinders ein tief blauer Faden, welcher bei den weiteren Röhren eine scheinbare Dicke von $1-1^1/_2$ mm besitzt. Die Umgebung desselben ist vollkommen farblos. Die Schärfe des Fadenrandes scheint mit dem Durchmesser der Röhren zuzunehmen. Die zentrale Reaktion verschwindet in mehr oder weniger langer Zeit, indem die Bläuung von allen Seiten nach der Wand zu sich verbreitert. Bei Anstellung dieses Versuches lässt man die Beobachtung des Reaktionseintrittes in dem Gefäss, in welches das Glasrohr eintaucht, am besten bei Seite, um die ganze Aufmerksamkeit den Vorgängen des Glasrohres zuwenden zu können.

Fig. 31.

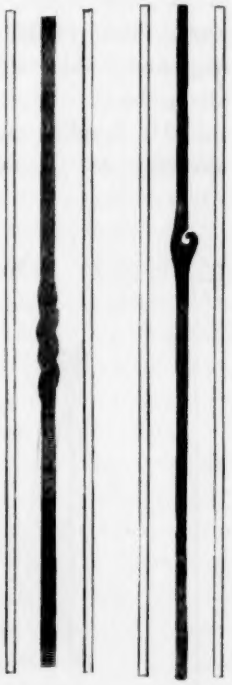


Fig. 32.

Fig. 33.

§ 18. Einen sehr bemerkenswerten Einfluss auf die Erscheinung des blauen Fadens übt die Temperatur aus. Ungleichmässige Erwärmung ruft Strömungserscheinungen hervor, welche durch eine Verzerrung des Reaktionsbildes kenntlich werden. Es genügt, das Rohr, in welchem die Reaktion eingetreten ist, einige Sekunden mit der Hand zu umschliessen, um Wirbel zu erhalten, welche von dem blauen Faden ausgehen. Ein Abdruck der einzelnen Finger ist förmlich erkenntlich, wie ihn die nachfolgende Figur zeigt (Fig. 32). Hält man einen erwärmten Glasstab an die Wand, so ist man im stande, einen einzelnen Wirbel abzulösen (Fig. 33). Hieraus ergiebt sich, dass vor Anstellung des Versuches eine ungleichmässige Temperatur der Röhrenwand (schon vorausgegangene Berührung mit der Hand bringt Störungen hervor) zu vermeiden ist.

Nach dieser Erfahrung musste auch die Frage in Betracht gezogen

werden, ob nicht durch eine Abkühlung der Flüssigkeit an der Glaswand eine Verzögerung der Reaktion stattfindet, um so mehr, als bei der chemischen Umsetzung eine Temperaturerhöhung eintritt. Es wurden daher verschlossene Röhren in einem Wasserkasten von etwa 37 Liter Inhalt und einer Temperatur von 18° während einer Stunde aufbewahrt und sodann die klare Jodsäurereaktionsmischung eingefüllt. Diese hatte ursprünglich die Temperatur von 15° und stieg, wie vorher durch besondere Versuche bestimmt worden war, bei Eintritt der Reaktion auf 16·3°—16·4°. Die Erscheinung in diesen Röhren trat in gleicher Weise ein, wie bei den Versuchen an der Luft. Auch wurde öfters in der Weise verfahren, dass ich das Rohr in einen Liebigschen Kühler steckte, durch welchen Wasser von 18° eine Stunde hindurchlief.

Als Resultat ergiebt sich also, dass eine gleichmässig höhere Erwärmung des Glasrohrs (um 1·6°) die zentrale Fadenbildung zulässt und der Eintritt der Erscheinungen nicht bedingt sein kann durch Wärmeabgabe an die umgebende Wand.

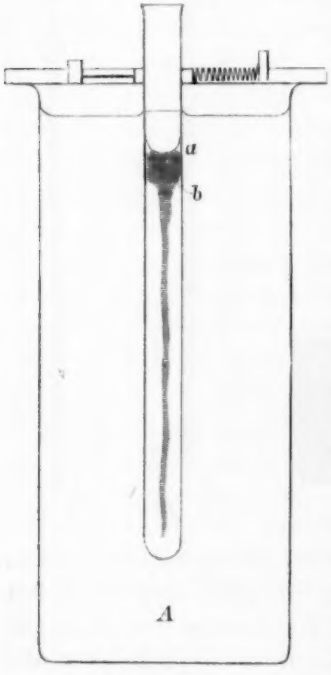


Fig. 34.

§ 19. Eine fernere Möglichkeit der zentralen Fadenbildung konnte durch Strömungserscheinungen innerhalb des Rohrs gegeben sein. Diese Annahme wäre nur richtig, wenn eine ungleiche Erwärmung im Glasrohr stattfände. Trotzdem diese Möglichkeit nach dem Vorhergehenden äusserst unwahrscheinlich ist, habe ich dieselbe doch in Betracht gezogen. Es lässt sich experimentell erweisen, dass durch Strömung in ungleich erwärmter Flüssigkeit scheinbar zentrale Reaktionserscheinungen auftreten können. Zu diesem Zweck benutzte ich das Chloralreaktionsgemisch.

In einem geräumigen Becherglase *A* (Fig. 34) von 43 cm Höhn und 11·5 cm Breite wurde Wasser auf bestimmte zwischen 44° und 65° liegende Temperaturen erwärmt und in dasselbe unten geschlossene Röhren von der Dicke der gewöhnlichen Reagensröhren von 55 cm Länge und von 14 mm bis 25 mm Durchmesser eingesenkt, nachdem sie mit dem Chloralreaktionsgemisch

soweit gefüllt waren, dass das Niveau der Oberfläche unter dem Niveau der Oberfläche des Wassers im Becherglase sich befand. Das Reaktionsgemisch hatte eine Temperatur von 20°.

Durch die Erwärmung der zunächst an der Rohrwandung sich befindenden Flüssigkeit entsteht bekanntlich eine Strömung in der Weise, dass die wandständige Flüssigkeit in die Höhe steigt und ein Strom kälterer Flüssigkeit sich im Zentrum nach unten begiebt und die Stelle höchster Temperatur sich naturgemäss in den oberen Flüssigkeitsschichten *a* vorfindet. In diesen tritt die Bildung des Chloroformnebels, welcher eine mehrere Millimeter bis Centimeter dicke Schicht bilden kann, zuerst ein, derselbe fängt sodann als spitzer Kegel (bei *b*) zentral sich nach unten zu senken an, während die ihn umgebende Wand klar bleibt. Es kann diese zentrale Trübung sich bis fast auf den Boden des Gefässes erstrecken, allmählich füllt sich das ganze Rohr mit dem Nebel und die Erscheinung verschwindet. Je nach Anwendung verschiedener Aussentemperaturen und ungleich weiter Röhren tritt die zentrale Erscheinung verschiedenartig auf und kann selbst fadenartig werden.

Bei Anwendung höherer Temperaturen, gegen 65°, sieht man bei dünnwandigen Röhren schon an der Wand Trübungen entstehen, die sich an derselben entlang nach oben schieben, während der zentrale Nebel von oben nach unten sich ausbreitet. Wendet man so hohe Temperaturen an, dass das ausgeschiedene Chloroform zu sieden beginnt, so zeigen sich diese Erscheinungen noch in vollkommener Deutlichkeit.

Giesst man auf das Chloralreaktionsgemisch bei der obigen Anordnung eine Schicht von heissem Paraffinöl, so dass die obere Schicht der Mischung allein erwärmt wird, so findet nur hier eine Chloroformtrübung statt. Unter diesen Umständen fällt eine Flüssigkeitsströmung fort und demgemäss zeigt sich auch hier kein zentraler Faden. Die im vorstehenden beschriebenen Versuche zeigen also, dass in vertikal stehenden Röhren durch Wärmeströmung in einer Flüssigkeit das Bild einer zentralen Ausscheidung vorgetäuscht werden kann. Wird dagegen in einen Kasten mit Wasser von 44° eine horizontale, an beiden Enden rechtwinklig nach oben gebogene Röhre von ähnlichen Dimensionen wie die früheren hineingehängt und mit dem Chloralreaktionsgemisch gefüllt, so tritt der Chloroformnebel in den senkrechten Schenkeln, wie früher beschrieben, zentral auf, in dem horizontalen Schenkel jedoch befindet sich die Trübung nicht in dem Zentrum der Röhre, sondern wie es zu erwarten ist, an der oberen Schicht und senkt sich von da nach unten. Da hingegen, wenn man die Jodsäurereaktion in einem derartigen horizontalen Rohr ausführt, hier der blaue Faden auch im horizontalen Teil

zentral auftritt, gerade so wie bei einem senkrecht stehenden Rohr, so muss daraus geschlossen werden, dass eine Flüssigkeitsströmung als Ursache nicht vorhanden ist, denn sonst müsste die Bläuung an der oberen Wand beobachtet werden.

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, dass man die Strömung in der Flüssigkeit als Ursache der zentralen Jodabscheidung schon aus dem Grunde ausschliessen kann, weil dieselbe auch in schlecht gereinigten Röhren eintreten müsste, in solchen aber, wie früher erwähnt, die Fadenbildung sich nicht zeigt.

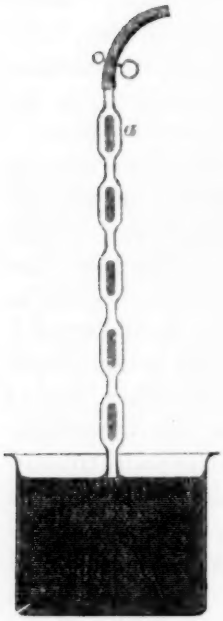


Fig. 35.

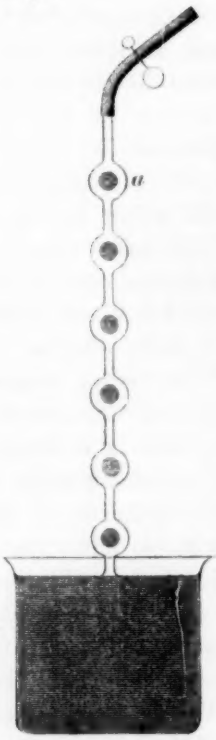


Fig. 36.

§ 20. Bei Gelegenheit der Beobachtung des zentralen Fadens in Glasröhren zeigt es sich, dass in der Sperrflüssigkeit, welche ein grösseres Volumen hatte als die Glasröhre, die Reaktion zuerst in jener auftritt. Diese Vorgänge legten es nahe, den Jodsäureversuch in unregelmässig geformten Glasröhren vorzunehmen.

Es wurden Kugelröhren (Fig. 36) benutzt, welche sich aus etwa 12 Kugeln von etwa 6 mm innerem Durchmesser zusammensetzten, während die Verbindungsstücke ein Lumen von etwa 1·5 mm und eine dünne Wand hatten oder auch Glasröhren (Fig. 35) von etwa 3—4 mm Lumen, welche durch Ausziehen in ein Rohr von variablem Kaliber umgewandelt worden waren. Die Anordnung war dieselbe, wie in § 17 beschrieben, ebenso die Reinigung der Röhren. Hierbei zeigte sich, dass zuerst in den Kügelchen oder Erweiterungen, die blaue Reaktion zentral auftrat, während in den engen Verbindungsröhren dieselbe sich um $^1/_2$ Minute verspätete. Auch in der Weise wurde verfahren, dass man den Röhren in dem in § 18 beschriebenen Apparate eine etwa 1·6° höhere Temperatur erteilte, als die Flüssigkeit nach

Eintritt der Reaktion zeigen konnte. Die Erscheinung war hierbei die nämliche.

Die Beschreibung dieser Versuche bezieht sich auf die überwältigende Mehrzahl der von mir angestellten Beobachtungen. Zuweilen tritt die Reaktion in den Kügelchen oder Erweiterungen wandständig auf; nach wiederholter Reinigung der Röhren fällt diese Anomalie dann fort.

Aus diesen Versuchen folgt, dass der Reaktionsvorgang in engen Räumen verspätet eintritt und in kugelförmigen Räumen eine zentrale Stellung einnimmt.

§ 21. Um die Verzögerung in engen Räumen noch schärfer vorzuführen, diente folgende Anordnung des Versuches.

In ein Becherglas von etwa 5 cm Durchmesser und etwa 8 cm Höhe wurde das Jodsäurereaktionsgemisch mit klar filtrierter Stärkelösung hineingebracht. Sobald die Mischung erfolgt war, senkte ich mit Hilfe einer Pinzette ein Stück Glaskapillare vertikal in die Flüssigkeit hinein; ein gleiches Stück Kapillarrohr wurde in Bereitschaft gehalten. Sobald in dem Becherglase die blaue Reaktion eingetreten war, wurde mit Hilfe der zweiten Kapillare von der blauen Flüssigkeit herausgehoben; das Becherglas wurde nun entleert, die hineingesenkte Kapillare herausgenommmen und zum Vergleich an die erste herangelegt. Um die Kapillaren gut beobachten zu können, legt man sie am besten auf eine kleine Glasplatte, die unten mit weissem Papier beklebt ist, und betrachtet sie mit einer Lupe in der Verkürzung. Es zeigte sich dann die erste Kapillare noch mit farblosem, die zweite mit blauem Inhalt gefüllt.

Noch schlagender kann man diesen Versuch anstellen, wenn man nach dem Eintritt der Reaktion auch das zweite Kapillarrohr in das Becherglas hineinsenkt, so dass die Flüssigkeit in dasselbe eintreten kann, und nun schweflige Säure oder eine Lösung von Natriumthiosulfat hinzufliessen lässt, so dass die blaue Färbung im Becherglase aufgehoben wird. Diese Flüssigkeiten treten nicht sofort in die Kapillaren hinein und man sieht nun wiederum das erste Kapillarröhrchen farblos, das zweite mit blauem Inhalt in der Flüssigkeit liegen. Letzteres diente natürlich nur als Kontrollobjekt, um zu zeigen, dass die hinzugesetzte entfärbende Flüssigkeit ihre Wirkung in der That nicht bis auf die Kapillarröhrchen erstrecken kann.

Es zeigt sich also bei diesen Versuchen wiederum, dass in kapillaren Räumen die Reaktion verzögert ist.

Ich hatte auch bereits in einer früheren Mitteilung erwähnt (Verhandl. d. Phys. Ges. Berlin 1886), dass in kapillaren Flüssigkeitsräumen,

welche in dem Reaktionsgemisch durch Aufeinanderschichten von Glasperlen hergestellt wurden, eine Verzögerung des Eintrittes der Blaufärbung zu beobachten ist.

Am besten verwendet man Perlen ohne Bohrung (Streuglas). Die von mir benutzten wurden durch Drahtsiebe in solche von verschiedener Grösse gesichtet (Durchmesser von 0·52 mm bis 1·12 mm).

Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, dass über Perlen von einer Sorte, welche sich 2—7 cm hoch in einem Reagensglas befanden, vermittelst eines bis auf den Boden desselben reichenden Trichters das Jodsäurereaktionsgemisch eingefüllt und durch Stossen auf eine weiche Unterlage den Perlen eine möglichst dichte Schichtung gegeben wurde.

Beispiel:

12 h 28 m Eintritt der Reaktion in der oberen Flüssigkeit.
12 h 35 m Beginn der Bläuung an der oberen Perlenschicht.
12 h 51 m $^1/_3$ der Perlenschicht von oben blau werdend.
3 h 42 m Derselbe Zustand.
6 h „ „
7 h Allgemeine Blaufärbung.

Benutzt man eine Jodsäuremischung von solcher Verdünnung, dass die Reaktion nach etwa 2 Stunden eintritt, füllt erstere in cylindrische Gläschen von 5 mm Weite, welche bis oben hin Perlen von 0·85 mm Durchmesser enthalten und zwar mit der Vorsicht, dass man die Flüssigkeit des Gefässes möglichst abtropfen lässt, so ist nach 8 Stunden noch eine kleine Blaufärbung zu bemerken. Zuweilen tritt unregelmässig an einzelnen Stellen Bläuung auf.

Diese Versuche können ebenfalls als genügender Beweis betrachtet werden, dass in engen Räumen die chemische Reaktion verlangsamt wird.

§ 23. Da es bei den soeben beschriebenen Versuchen auf die Reinheit der Oberfläche vieler kleiner Glasperlen ankommt, so ist durch diese Anordnung das Gelingen allerdings ausserordentlich erschwert, es musste daher erwünscht sein, anderweitig zweckentsprechende kleine Räume zur Beobachtung aufzufinden.

Zu diesem Zweck machte ich von den Eigenschaften eines Tropfens Gebrauch, welcher zwischen zwei mit den konvexen Seiten aufeinander gelegten Uhrgläser zu einer bikonkaven Flüssigkeitslinse gedrückt wird. Der benutzte Apparat war folgender (Fig. 37). An einem 190 mm hohen Messingstativ befand sich ein Tisch a, ähnlich wie der Objekttisch eines Mikroskops befestigt. Ein anderer Tisch a' von denselben

Dimensionen konnte parallel zu dem ersten durch eine Schraube *c* auf und ab bewegt werden; beide Tische sind mit kreisrunden Öffnungen von 42 mm Durchmesser versehen, deren Zentren bei vertikaler Stellung des Apparates übereinander liegen. Zur Anwendung kamen gewöhnliche gewölbte Uhrgläser von etwa 30 mm Krümmungshalbmesser. Zur Ausführung des Versuchs stellt man den Apparat mit den Uhrgläsern so ein, dass die letzteren sich gerade berühren und zentriert übereinander liegen. Man hebt das oberste Uhrglas *b* ab und bringt mit einem Glasstabe von geeigneter Dicke oder mit Hilfe einer kleinen Pipette einen Tropfen des Jodsäurereaktionsgemisches auf die Wölbung des unteren Uhrglases *b'* und deckt dann schnell das obere mit der konvexen Fläche herüber, um den Tropfen zwischen den adhärierenden Wänden zu fangen. Auf den Fuss des Apparats legt man zur besseren Beobachtung ein Stück weisses Papier. Man überzeugt sich leicht, dass in dem Reaktionsgemisch im Becherglase die Bläuung früher als im Tropfen eintritt.

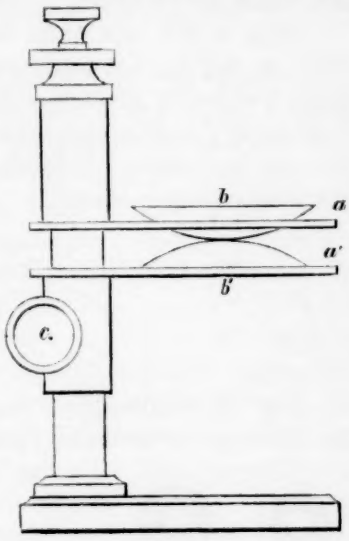


Fig. 37.

Von besonderem Interesse ist aber folgende Erscheinung. Es zeigt sich in dem von oben betrachteten Tropfen ein blauer Ring. Der Rand des Tropfens bleibt farblos, klar und durchsichtig. Der blaue Ring schattiert sich nach innen zu ab und die Mitte des Tropfens erscheint farblos. Die Abschattierung der blauen Farbe nach der Mitte hin ist so stark, dass man trotz der beträchtlich dünneren Flüssigkeitsschicht in der Mitte zu der Vermutung geführt wird, dass in dem Zentrum des Tropfens gar keine Reaktion stattgefunden habe.

Der Apparat gestattet ferner, einen deutlichen Beweis für dieses Nichteintreten der Reaktion zu führen.

Entfernt man durch die Schraube den unteren Tisch, so dass der Wassertropfen an beiden Uhrglaswandungen adhärierend bleibt und möglichst stark gespannt wird, so sieht man in der Mitte eine farblose durchsichtige Stelle, welche durch die weisse Unterlage scharf markiert wird. Abhängig von der zentrierten Aufstellung der Uhrgläser ist die Kontur der farblosen Mitte, welche etwa $^1/_4$—$^1/_2$ mm Durchmes-

ser hat, mehr oder weniger scharf. Die ringförmige Erscheinung tritt allerdings nicht bei allen Konzentrationen deutlich auf, der zentrale tote Raum jedoch immer.

Dass es sich hier nicht um eine optische Täuschung handelt, ist leicht zu zeigen. Entspannt man den Tropfen durch Nähern der Uhrgläser und macht mit diesen eine leicht mahlende Bewegung, so ist bei Entfernung derselben von einander das beschriebene Phänomen nicht mehr zu beobachten. Folgende Abbildungen mögen die beschriebenen Vorgänge veranschaulichen.

Fig. 38.

Fig. 38: *a* Flüssigkeitstropfen von oben, *b* von der Seite, *c* von der Seite im Zustande der Spannung gesehen.

Fig. 39.

Fig. 39: *a'a''* Flüssigkeitstropfen nach Eintritt der Reaktion von oben gesehen.

Fig. 40.

Fig. 40: *cc'* Flüssigkeitstropfen nach Eintritt der Reaktion im Zustand der Spannung von oben gesehen.

Auch dieser Versuch zeigt aufs Deutlichste, dass an derjenigen Stelle, an welcher die Flüssigkeit am engsten begrenzt ist, ein toter Raum vorhanden war.

§ 24. Die im vorigen Paragraphen beschriebene Anordnung liess auch an der freien Oberfläche des Flüssigkeitstropfens einen toten Raum erkennen. Es zeigt sich derselbe ebenso in offenen Reagensgläsern in gleich scharfer Abgrenzung wie bei der Chloralreaktion und tritt sogar bei Jodsäuremischungen auf, deren Bläuung innerhalb einer Minute erscheint.

Sehr deutlich tritt der tote Raum an der Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit auf, wenn man die in § 5 beschriebenen prismatischen Kästen benutzt. Bei langsamer Vorschiebung der Blaufärbung nach dem spitzen Winkel des Prismas hin bleibt die Oberfläche in einer etwa 1 mm dicken Schicht vollkommen farblos. —

Bei der Jodsäurereaktion verschwinden jedoch diese toten Räume kurz nach dem Entstehen.

§ 25. Bei einer Untersuchung, welche zum Zweck pharmakodynamischer Wirkungen unternommen wurde, lag es besonders nahe, die

Reaktionsvorgänge auch in Gefässen aus thierischen Membranen vorzunehmen. Ich benutzte präparierte Kaninchenblase und Därme; bei der Dünne der Wandungen kann man die Reaktionsvorgänge im Innern zur Genüge beobachten.

Füllt man eine Kaninchenblase, in welche zur bequemeren Handhabung ein Glasrohr eingebunden ist, mit Jodsäuremischung, so zeigt sich im Vergleich zu der Reaktion im Glasgefäss eine merkliche Verzögerung. Ist die Blase beim Versuche nur etwa $^2/_3$ gefüllt, so beobachtet man den toten Raum unter der freien Oberfläche der Flüssigkeit und ebenfalls unten in grosser Ausdehnung. Wird die Blase dagegen bis zu dem Glasrohr gefüllt, so beginnt die Reaktion in der Mitte und bietet das Ansehen eines blauen Dotters dar. Allmählich breitet sich die Färbung nach den Wänden zu aus, jedoch bleibt die Bodenfläche am längsten farblos. Stört man die Reaktion, welche eben in der Mitte begonnen hat, indem man die Flüssigkeit in der Blase zwischen Glastafeln durch einander schüttelt, so verschwindet die zentrale Bläuung, jedoch nur für einen Augenblick. Mit einem Schlage färbt sich jetzt der ganze Inhalt der Blase wieder blau; nur in der unteren Flüssigkeitsschicht ist eine Verzögerung der Reaktion zu bemerken. Bei Anwendung kleiner Kaninchendärme tritt überhaupt kein Blauwerden ein.

Füllt man eine Blase und schnürt mittels kleiner über dieselbe gezogener Messingringe die Flüssigkeit an einzelnen Stellen ein, so dass die Blase gewissermassen in mehrere Abteilungen geteilt wird, jedoch so, dass dieselben noch unter einander kommunizieren, so erhält man verschiedene Zentralpunkte, an welchen die Jodabscheidung erfolgt.

Bei obigem Versuch wird man sofort darauf geführt, dass durch Anwendung der thierischen Membran eine Komplikation der früher beschriebenen Erscheinungen eingeführt wird. Eine Bestätigung dieser Ansicht findet sich darin, dass nach Eintritt der blauen Jodreaktion in der Blase dieselbe wieder verschwindet. Es beginnt nämlich von der Wand aus eine Entfärbung, die sich schliesslich über den ganzen Blaseninhalt erstreckt und je nach dessen Grösse und der Konzentration der Flüssigkeit in ein bis zwei Stunden vollendet ist. Die Wirkung der Blasenwand auf blaue Jodstärke zeigt sich auch, wenn man erstere in eine Lösung von Jodstärke hineinlegt; beim Schütteln der Flüssigkeit tritt Entfärbung ein. Da hiernach die thierische Membran die Jodstärke zerlegt, so ist es erklärlich, dass bei diesen Versuchen so bedeutend grössere farblose Räume gebildet werden. Bei der Chloralreaktion zeigt sich dagegen kein Einfluss der Blasenwandung auf die

Bildung des toten Raumes. Es wird hier beobachtet, dass derselbe nicht bloss in der obersten, sondern auch in der untersten Flüssigkeitsschicht eintritt.

§ 26. Bei der Jodsäurereaktion ist noch in Betracht zu ziehen, dass von der Glaswand Alkali abgegeben werden kann, welches eine Verzögerung der Bläuung an der Wand hervorrufen würde. Um diese Vermutung zu prüfen, habe ich ein anderes Material als Glas angewandt.

Es wurden Perlen von Bergkrystall benutzt, welche sich allerdings nicht in den kleinen Dimensionen der Glasperlen herstellen lassen und deren Durchmesser 1·7 mm—2 mm betrug. Die Versuche mit diesen Perlen, in der früher beschriebenen Weise angestellt, zeigten ebenfalls die Reaktionsverzögerung.

Zweitens wurde ein Bergkrystallrohr benutzt, welches aussen vierkantig war und eine cylindrische Bohrung von 8 mm Durchmesser hatte. Auch hier konnte die zentrale Jodreaktion beobachtet werden.

Drittens wurden für den in § 23 beschriebenen Versuch statt der Uhrgläser Schalen von Bergkrystall verwandt, welche ebenfalls dasselbe Resultat lieferten.

Die in dem Bergkrystall nach Baumann (Warburg und Tegetmeyer, über die elektrolytische Leitung des Bergkrystalls, Ann. der Phys. und Chem. Neue Folge 35, p. 463, 1888) vorkommende äusserst geringe Menge ($^1/_{2300}$) von kieselsaurem Natron kann bei diesen Versuchen nicht in Betracht kommen.

Somit ist erwiesen, dass die Erscheinung des toten Raumes bei Anwendung von Glasgefässen nicht durch Alkaliabgabe derselben verursacht sein kann.

Es ist bereits angeführt worden, dass man auch bei anderen chemischen Reaktionen tote Räume beobachten kann und nur die Chloral- und die Jodsäurereaktion als solche bezeichnet werden müssen, bei denen dieselben in evidenter Weise zu Tage treten. Diese beiden Reaktionen zeigen, wenn auch nicht eine vollständige Gleichartigkeit in ihrem Verlaufe, doch immerhin eine so grosse Gemeinsamkeit der Erscheinungen, dass man zu der Annahme geführt wird, es möchten die der Bildung des toten Raumes in diesen beiden Fällen zu Grunde liegenden Ursachen die gleichen sein. Beide Reaktionen haben an der freien Oberfläche tote Räume; die zentrale Bildung und Reaktion ist in beiden Fällen, allerdings bei der Jodsäure deutlicher zu erkennen. Auch die Reaktionsverzögerung in kapillaren Räumen, die bei der Jod-

säure aufs sicherste zur Anschauung gebracht werden konnte, ist bei dem Chloral ersichtlich, jedoch noch nicht mit der erwünschten Schärfe erwiesen.

Aus den angeführten Beispielen lässt sich wohl mit Recht vermuten, dass bei allen chemischen Reaktionen, besonders wenn sie nicht zur Ausscheidung krystallinischer Substanzen führen, ähnliche Vorgänge auftreten, d. h. Bildung von toten Räumen in der Nähe der Flüssigkeitsbegrenzung und Verzögerung bez. Aufhebung der Reaktion in kleinen Räumen. Es scheint demnach die Hypothese nicht unzulässig, dass das Zustandekommen einer jeden chemischen Reaktion nur von einer bestimmten Grösse des Raumes, in welchem sie vor sich geht, aufwärts, möglich ist. Um jedem Missverständnisse vorzubeugen, bemerke ich hierbei, dass die lebhafteren chemischen Umsetzungen, welche in kapillar angeordneten Massen, wie z. B. bei der Kohle, angetroffen werden, Folge von Kondensationsvorgängen sind, und dieselben also nur scheinbar mit der im vorstehenden angeführten Hypothese in Widerspruch stehen.

Überträgt man die gewonnenen Resultate auf biologische Vorgänge, so wird man zu dem Schlusse geführt, dass Zellenräume, in denen eine Reaktion vor sich gehen soll, an eine bestimmte Grösse gebunden sind, damit nicht ein andersartiger — dem normalen gegenüber gewissermassen degenerativer — chemischer Vorgang stattfinde. In der That legt uns die Verschiedenartigkeit der Zellen mit ihrem für eine jede gleichartigen Chemismus den Gedanken nahe, dass die chemischen Vorgänge in ihnen gerade an Räume von bestimmter Grösse gebunden sind, wobei kleine Grössendifferenzen allerdings keine Rolle spielen.

Wenn also die Schlussfolgerung gezogen werden muss, dass für die bestimmte Thätigkeit einer Zelle ein bestimmter Reaktionsraum notwendig ist, so lässt sich daran weiter die Vermutung knüpfen, dass in einer Zelle selbst ohne differenzierte Abgrenzung, gewissermassen einer protoplasmatischen Flüssigkeit, vorausgesetzt, dass wir es mit einer Kugel zu thun haben, jener Form, die von R. Virchow gewissermassen als ideale Zelle bezeichnet wird, die Reaktionsbewegung im Zentrum der Stelle am stärksten sein muss, bei veränderter Gestalt dagegen irgend ein anderer Punkt für die stärkste Reaktionsentwickelung sich finden müsse. —

Was die Ursache der Bildung des toten Raumes anbetrifft, so drängt die Betrachtung der Gesamtheit der beschriebenen Erscheinungen zu dem Schlusse, dass der physikalische Einfluss der Wand und die verschiedenartige Spannung der Flüssigkeitsoberfläche eine wesentliche

Rolle spielen. Ein bekannter Einfluss der Wand auf chemische Vorgänge könnte dabei in Betracht gezogen werden. Die Versuche von Quincke, Gerstmann u. a. zeigen beispielsweise die Trennung des Alkohols in Schichten verschiedener Konzentration beim Fliessen durch kapillare Röhren. Eine solche Trennung von chemischen Substanzen und ihre Zurückhaltung in kapillaren Räumen zeigt auch die Kohle und zwar besonders deutlich in dem von A. W. Hofmann aufgefundenen Falle, dass aus verdünnten wässerigen Strychninlösungen Strychnin an dieselbe abgegeben wird. Bei allen diesen Versuchen liegt thatsächlich die durch die Wand bewirkte Bindung unterhalb sichtbarer Grenzen, sonach würde diese Erscheinung keine Erklärung für die Bildung der toten Räume geben. Auch würde gegen eine Annahme von Molekularwirkungen die grosse Ausdehnung sprechen, welche der tote Raum einnimmt. Da man nun aber beobachtet, dass in der Nähe der Wand und der Flüssigkeitsoberfläche die Entwickelung der Reaktion behindert ist, so kann man nur annehmen, dass die Flüssigkeit hier chemischen Vorgängen einen Widerstand durch innere Reibung entgegensetzt. Man muss daher diesen Zustand als Viskosität bezeichnen. Für diese Anschauung spricht auch der Umstand, dass, wie in § 12 erwähnt, die Ausdehnung des toten Raumes bei höherer Temperatur sich vermindert, da bekanntlich der Koeffizient der inneren Flüssigkeitsreibung mit wachsender Temperatur sehr rasch abnimmt.[1])

[1]) Man kann eine visköse Schicht an der Glaswand und der Flüssigkeitsoberfläche dem Auge auch durch folgenden Versuch direkt sichtbar machen, der meines Wissens noch nicht beschrieben ist. Lässt man kleinere oder grössere Platten von Substanzen, deren spezifisches Gewicht sehr wenig kleiner als 1 ist, in Wasser aufsteigen, so scheinen dieselben etwa $^1/_2$ mm unter der Oberfläche anzuhalten; von da ab nähern sie sich, allerdings mit sehr verminderter Geschwindigkeit, der Oberfläche. Dass diese Thatsache auf der stärkeren Wirkung der inneren Reibung des Wassers in der Nähe derselben beruht, scheint mir zweifellos. Es stehen diese Beobachtungen auch in Zusammenhang mit den von J. Stefan angestellten Versuchen „über scheinbare Adhäsion", auf welche Herr Kundt mich aufmerksam zu machen die Freundlichkeit hatte (Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. W. math.-naturw. Klasse 1874, S. 713).

Über einige Eigentümlichkeiten von Kupferchloridlösungen in thermischer Hinsicht.

Von

L. Th. Reicher und **Ch. M. van Deventer.**

(Mit einer Textfigur.)

Wir haben die folgenden Untersuchungen mit krystallisiertem Kupferchlorid, $CuCl_2 . 2\,aq.$ angestellt, weil dieses Salz zu den wenigen gehört, welche sich in vielem Wasser unter Wärmeentbindung lösen[1]) und diese Thatsache auf ein besonderes Verhalten entweder hinsichtlich der Löslichkeit oder der Lösungswärme in Lösungen, welche verschiedene Mengen desselben Salzes enthalten, hinweist.

Aus den thermodynamischen Betrachtungen über das Gleichgewicht zwischen einer gesättigten Lösung und dem festen Salze ergiebt sich als notwendige Schlussfolgerung, dass die Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen durch das Vorzeichen der Lösungswärme bestimmt wird, und zwar derart, dass die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, falls die Lösungswärme negativ ist, und umgekehrt. Fast gleichzeitig kamen van't Hoff[2]) und Le Châtelier[3]) zu dieser Ansicht. Letzterer bemerkte noch, dass die Lösungswärme in theoretischer Hinsicht die (fiktive) Lösungswärme des Salzes in seiner eigenen gesättigten Lösung vorstellt, und machte auf die Thatsache aufmerksam, dass diese theoretische Grösse und die Lösungswärme in vielem Wasser stark von einander abweichen, ja sogar ein verschiedenes Vorzeichen besitzen können[4]). Le Châtelier erwähnt das Kupferchlorid als Beispiel eines Salzes, welches sich in vielem Wasser unter Wärmeentwickelung, in der gesättigten Lösung dagegen mit Wärmeabsorption löst, ohne jedoch einen experimentellen Beleg für diese Behauptung mitzuteilen[5]). Aus

[1]) J. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen **3,** 202. [2]) Archives Néerlandaises **20,** Extrait. S. 53. [3]) C. r. **85,** 440. Vgl. „Les équilibres chimiques", von demselben S. 139. [4]) Equilibres chimiques 139. [5]) ibid. — Eine unwillkürliche Verifikation der Bemerkung Le Châteliers über die theoretische Lösungswärme bringt van't Hoff in seiner Mitteilung über die Lösungswärme, aus der Löslichkeit verschiedener Salze von ihm berechnet. (Citierte Ab-

der von Thomsen bestimmten Verdünnungswärme einer konzentrierten Lösung (wovon später die Rede sein wird) kann man thatsächlich die theoretische Lösungswärme mit grosser Wahrscheinlichkeit und zwar als negative Grösse ableiten.

Wenn diese Beobachtungen und Schlussfolgerungen richtig sind, so muss die Löslichkeit des Kupferchlorids mit der Temperatur zunehmen und das Salz überdies die merkwürdige Erscheinung zeigen, sich in Lösungen verschiedener Konzentration unter Änderung des Vorzeichens des thermischen Effekts zu lösen. Es schien uns wichtig, beide Thatsachen näher zu prüfen.

Löslichkeit des $CuCl_2.2\,aq.$

Beim Anfang unserer Untersuchungen war uns über die Löslichkeit dieses Salzes nur eine Mitteilung von Rüdorff[1]) bekannt. Dieser Forscher fand bei 16°·1 auf 100 Teile Lösung 43·25 Teile wasserfreies $CuCl_2$. Zur Bestimmung der Löslichkeit bei anderen Temperaturen benutzten wir die Methode von Victor Meyer und änderten zu unserem Zwecke seinen bekannten Apparat[2]) einigermassen ab, wie aus der nebenstehenden Figur erhellt.

In das Gefäss *A* wird Wasser und das zu lösende Salz gebracht und mittelst des Rührers *F* das Lösen bewirkt. Das Thermometer *E* giebt die Temperatur der Flüssigkeit an und dient gleichzeitig zum Abschliessen des durchbohrten Gummistopfes in der Röhre *C*. Sobald man annehmen kann, dass das Wasser sich bei der betreffenden Temperatur vollständig mit dem Salze gesättigt hat, wird das Thermometer aus dem Stopfen herausgezogen und durch Saugen an dem Rohr *D* die durch den Baumwollenpfropfen *G* filtrierte Lösung in den Rezipienten *B* gebracht. Aus letzterem wird dann eine bestimmte Quantität zum Feststellen des Salzgehaltes herausgenommen. Der ganze Apparat wird in einen Thermostaten gestellt. Das Kupfer wurde in einer abgewogenen Menge der Lösung als CuO bestimmt.

handlung S. 55). Van't Hoff findet eine gute Übereinstimmung zwischen der berechneten und der beobachteten Lösungswärme, doch die von ihm gewählten Substanzen sind alle wenig löslich und ist daher die gesättigte Lösung ziemlich wenig vom Wasser verschieden.

[1]) Berl. Ber. **6**, 484.

[2]) Berl. Ber. **8**, 998.

Wir machten eine Löslichkeitsbestimmung bei 17° und eine zweite bei 31·5° mit dem folgenden Resultat:

100 Teile der Lösung enthalten bei 17° 43·06 Teile wasserfreies $CuCl_2$
100 „ „ „ „ „ 31·5° 44·7 „ „ „

Später fanden wir eine Bestimmung von Engel[1]), aus dessen Versuchen hervorgeht, dass 100 Teile Lösung bei 0° 41·4 Teile wasserfreies Salz enthalten. Fasst man die Löslichkeitskurve als gerade Linie auf, so kann man aus der Bestimmung von Engel bei 0° und der unsrigen bei 31·5° folgende Gleichung herleiten:

$$y_t' = 41{\cdot}4 + 0{\cdot}105\,t,$$

in welcher y die Menge des $CuCl_2$ vorstellt, welche sich bei $t°$ in 100 Teilen der Lösung befindet. Der aus dieser Gleichung für y bei 17° berechnete Wert kommt mit unserer Bestimmung fast vollkommen überein, sodass bei niederer Temperatur die Lösungskurve thatsächlich als gerade Linie angesehen werden darf.

Diesen Bestimmungen gemäss nimmt also die Löslichkeit des $CuCl_2 . 2\,aq.$ mit der Temperatur zu, und muss daher die theoretische Lösungswärme eine negative Grösse sein.

Bestimmung des Vorzeichens der theoretischen Lösungswärme.

a) Nach Thomsen ist bei ca. 18° die Verdünnungswärme einer Lösung von 1 Grammmolekel $CuCl_2$ in 10 Molekeln Wasser bei der Verdünnung zu einem Wassergehalte von 200 Molekeln gleich + 4·51 Cal.[2]). Da nun die Löslichkeitsgleichung angiebt, dass bei 18° 1 Molekel $CuCl_2$ zum gänzlichen Lösen 9·8 Mol. H_2O braucht, so kann die Thomsensche Zahl als die Verdünnungswärme der bei 18° gesättigten Lösung angesehen werden. Wir selbst bestimmten die Lösungswärme von $CuCl_2 . 2\,aq.$ in 198 Mol. H_2O zu + 3·71 Cal. Man hat also nach der Thomsenschen Bezeichnung:

$$(CuCl_2 . 10\,H_2O, 190\,H_2O) = + 4{\cdot}51 \text{ Cal.}$$

und $CuCl_2 . 2\,aq.$ giebt mit 198 H_2O + 3·71 Cal.

Es ist deutlich, dass die zweite dieser Grössen sich summiert aus der Lösungswärme des krystallisierten Salzes zur gesättigten Lösung $CuCl_2 \cdot 10\,H_2O$, und aus der Verdünnungswärme mit vielem (190 Mol.) Wasser; die Lösungswärme von 1 Mol. krystallisiertem wasserhaltigem

[1]) Ann. de Ch. et de Ph. (6) **17**, 350.

[2]) Thermochem. Untersuchungen **3**, 113.

Salze in so vielem Wasser, als es zum Bilden seiner gesättigten Lösung braucht, ist also $3{\cdot}71 - 4{\cdot}51 = -0{\cdot}8$ Cal. Hieraus lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass der Wert der Lösungswärme bei zunehmender Konzentration abnehmen und endlich negativ werden wird.

b) Wir versuchten die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung festzustellen mittels direkter Bestimmung des Vorzeichens der Präzipitationswärme von $CuCl_2.2\,aq.$ aus der gesättigten Lösung; nach einigen Versuchen gelang uns dieses auf folgende Weise.

Wir bereiteten eine bei ca. 48° gesättigte Lösung in demselben Apparat, der zur Bestimmung der Löslichkeit von uns benutzt worden war. Die Lösung wurde in den Rezipienten abgesogen, und letzterer nunmehr sogleich verschlossen mit einem Stopfen, der ein in Zehntelgrade geteiltes Thermometer durchliess; hierauf stellte man den Apparat in ein mit Wasser von + 35° gefülltes Gefäss. Als die Lösung sich bis auf ca. 31° abgekühlt hatte (und dabei klar geblieben war), während das Bad eine etwas niedrigere Temperatur angenommen hatte, wurde der Stopfen schnell gelüftet, etwas trockenes auf Zimmertemperatur gebrachtes Salz hineingeworfen, und mit dem Thermometer fleissig gerührt. Jetzt fand Auskrystallisieren statt, und das Thermometer stieg von 30·5° auf 31·1°, wiewohl die Temperatur der Umgebung im Fallen begriffen war und das hineingeworfene Salz eine niedrigere Temperatur als jene hatte. Die Präzipitationswärme war also positiv. Da nun der Salzgehalt während des Auskrystallisierens sich nur um wenige Prozente änderte[1]), so kann man annähernd behaupten, dass die Präzipitation aus einer gesättigten Lösung von konstanter Konzentration stattfand und die Präzipitationswärme sich also bezieht auf eine Abscheidung aus einer gesättigten Lösung von konstanter Konzentration; da diese Wärme positiv ist, hat die Lösungswärme in der gesättigten Lösung einen negativen Wert.

Verdünnungswärme der Lösungen von $CuCl_2.2\,aq.$

Die folgende Tabelle wurde aus Bestimmungen von Thomsen[2]) und von uns selbst hergeleitet:

$CuCl_2.10\,H_2O$	zu	$CuCl_2.200\,H_2O$	verdünnt,	giebt	+ 4·51	Cal. (Th.)
$CuCl_2.12{,}124\,H_2O$	„	„	„	„	+ 3·87	„ (R. u. D.)
$CuCl_2.12{,}53\,H_2O$	„	„	„	„	+ 3·764	„ (R. u. D.)
$CuCl_2.20\,H_2O$	„	„	„	„	+ 2·88	„ (Th.)

[1]) 100 Teile H_2O enthalten bei 48° 141 Teile $CuCl_2.2\,aq.$
100 „ „ „ „ 30° 131 „ „

[2]) Thermoch. Unters. **3**, 198.

$CuCl_2.21{,}9\,H_2O$	zu	$CuCl_2.200\,H_2O$	verdünnt,	giebt	$+2{\cdot}533$ Cal. (R. u. D.)
$CuCl_2.30\,H_2O$	„	„	„	„	$+2{\cdot}052$ „ (Th.)
$CuCl_2.50\,H_2O$	„	„	„	„	$+1{\cdot}174$ „ (Th.)
$CuCl_2.100\,H_2O$	„	„	„	„	$+0{\cdot}458$ „ (Th.)

Unsere Versuchsmethode war einigermassen von der Thomsenschen verschieden. Der dänische Forscher benutzt zum angegebenen Zwecke bekanntlich ein Calorimeter mit zwei Behältern, deren eines Wasser, das andere aber die Lösung enthält; wenn die Temperatur konstant geworden ist, lässt man den Inhalt beider Reservoirs mit einander kommunizieren. Bei unserer Methode dagegen brachten wir abgewogene Mengen von Salz und Wasser in ein Glaskölbchen, das hierauf abgeschmolzen wurde, sodann bewirkte man durch Schütteln das Lösen des Salzes. Das Kölbchen wurde in das Calorimeter gebracht, welches mit einer abgewogenen Wassermenge beschickt war, und wenn sich das thermische Gleichgewicht hergestellt hatte, auf dem Boden des Calorimeters zertrümmert. Diese Versuchsanordnung bot den Vorteil, dass wir nur ein Thermometer zu beobachten brauchten und der spezifischen Wärme der zu verdünnenden Lösung nicht Rechnung zu tragen hatten. Thomsen arbeitete bei ungefähr 18°, wir dagegen bei + 11°.

Diese Daten über die Verdünnungswärme geben Anlass zu der folgenden Tabelle über die Lösungswärme von 1 Grammmolekel $CuCl_2.2$aq. in verschiedenen Quantitäten Wasser[1]):

1 Mol.	$CuCl_2.2$aq.	löst	sich	in	8	Mol.	H_2O	unter	Entwicklung	von	$-0{\cdot}8$ Cal.
„	„	„	„	„	10·124	„	„	„	„	„	$-0{\cdot}16$ „
„	„	„	„	„	10·53	„	„	„	„	„	$-0{\cdot}054$ „
„	„	„	„	„	18	„	„	„	„	„	$+0{\cdot}83$ „
„	„	„	„	„	19·9	„	„	„	„	„	$+1{\cdot}177$ „
„	„	„	„	„	28	„	„	„	„	„	$+1{\cdot}658$ „
„	„	„	„	„	48	„	„	„	„	„	$+2{\cdot}536$ „
„	„	„	„	„	98	„	„	„	„	„	$+3{\cdot}252$ „
„	„	„	„	„	198	„	„	„	„	„	$+3{\cdot}71$ „[2])
„	„	„	„	„	398	„	„	„	„	„	$+4{\cdot}21$ „[3])

[1]) Folgendes Beispiel möge die Art und Weise der Rechnung verdeutlichen:
$CuCl_2.2$aq. $18\,H_2O$ zu $CuCl_2.2$aq. $198\,H_2O$ verdünnt, entwickelt $+2{\cdot}88$ Cal. (Th.)
$CuCl_2.2$aq. in $198\,H_2O$ gelöst, „ $+3{\cdot}71$ „ (R. u. D.)
Nach dem Gesetz von Hess ist
$(CuCl_2.2\text{aq}, 18\,H_2O) + (CuCl_2.2\text{aq}.\,18\,H_2O, 180\,H_2O) = (CuCl_2.2\text{aq}, 198\,H_2O)$ also
$(CuCl_2.2\text{aq}, 18\,H_2O) = +0{\cdot}83$ Cal.

[2]) R. u. D.

[3]) Thomsen, Thermoch. Unters. **3**, 202.

Mittels rein mathematischer Transformation dieser letzten Tabelle bekommt man die nächstfolgende Zahlenreihe über die Lösungswärme von verschiedenen Mengen Salz in einer gleichgrossen Quantität Wasser.

In 198 Grammmol. Wasser lösen sich:

1	Mol.	$CuCl_2.2aq.$	mit	+ 3·71	Cal.
2·02	„	„	„	+ 6·569	„
4·15	„	„	„	+ 10·524	„
7·07	„	„	„	+ 11·722	„
9·95	„	„	„	+ 11·71	„
11	„	„	„	+ 9·13	„
18·8	„	„	„	— 1·019	„
19·56	„	„	„	— 3·129	„
24·75	„	„	„	— 19·8	„

Die Genauigkeit der beiden letzten Tabellen ist nicht ganz einspruchsfrei, weil die calorischen Grössen sich herleiten aus der Differenz von zwei experimentellen Werten, und die Versuchsfehler demzufolge sich in einer relativ kleinen Zahl anhäufen können.

Kontrollierung des in Bezug auf die Lösungswärme erhaltenen Resultates.

Die zuletzt mitgeteilte Tabelle zeigt die merkwürdige Thatsache, dass die Lösungswärme allmählich kleiner wird, wenn die Konzentration der Lösungen, in denen das Salz sich löst, zunimmt[1]). Die Tabelle wurde von uns auf zweierlei Weise kontrolliert, nämlich einmal mittels eines rohen Versuches und dann auch nach einer genaueren Methode.

Der erstgenannte Versuch kam darauf hinaus, dass in ein mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer versehenes Reagenzrohr, welches Wasser enthielt, nach einander kleine Mengen trockenes Salz hineingebracht wurden, während man rührte und das Thermometer beobachtete. In dieser einfachen, wenngleich natürlich nicht genauen Weise konnte man sich ein allgemeines Bild des thermischen Verhaltens entwerfen und die Übereinstimmung mit der letzten Tabelle konstatieren.

Bei dem zweiten Verfahren hatte man in ein Cylinderglas eine Lösung von 8 Mol. $CuCl_2.2aq.$ in 198 Mol. H_2O gebracht. In dieser Lösung befanden sich ein in Hundertstelgrade geteiltes Thermometer und ein Reagenzrohr mit 1 Mol. Salz. Nachdem das Thermometer sich

---

[1]) Sind etwa 7 Mol. Salz in 198 Mol. Wasser gelöst, so kann man noch 3 Mol. Salz hinzufügen, ohne irgend einen calorischen Effekt zu erzielen.

fest eingestellt hatte, zerbrach man das Reagenzrohr und rührte die Flüssigkeit. Das Thermometer fiel von 11·740° auf 11·720°, also — 0·020°. Hierauf brachte man in das Glas eine Lösung von 6·6 Mol. Salz in 198 Mol. Wasser und beobachtete die Temperaturänderung, welche beim Zertrümmern einer Reagenzröhre mit 0·9 Mol. Salz durch das Lösen desselben verursacht wurde. Das Thermometer stieg von 12·470° auf 12·500°, also + 0·030°.

Aus den soeben mitgeteilten Beobachtungen leitet sich mit grosser Wahrscheinlichkeit ab, dass in einer Lösung von 7 bis 8 Mol. Salz auf 198 Mol. H_2O das wasserhaltige Salz sich ohne thermischen Effekt lösen wird, und dieses Resultat stimmt überein mit der Tabelle über die Lösungswärme auf Seite 564 dieser Abhandlung.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, April 1890.

Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Konstitution organischer Verbindungen.

Von

O. Dieffenbach.

Im vierten Bande seiner „thermochemischen Untersuchungen“ [1]) teilt J. Thomsen im Anschluss an die Ergebnisse seiner experimentellen Forschungen auf diesem Gebiete die Resultate umfassender „theoretischer Untersuchungen über die Wärmephänomene organischer Körper“ mit, die vorzugsweise darauf gerichtet sind, die Beziehungen zwischen Verbrennungswärme resp. „Bildungswärme“ und Konstitution der organischen Verbindungen festzustellen.

Diese Untersuchungen Thomsens sind mehrfach Gegenstand eingehender kritischer Besprechungen gewesen, namentlich von Seiten J. W. Brühls [2]) und H. E. Armstrongs [3]), die zu dem übereinstimmenden Resultate kamen, dass seine Theorieen unhaltbar seien und zwar aus einem doppelten Grunde: einmal lege Thomsen seinen gesamten theoretischen Erörterungen eine Hypothese zu Grunde, die nicht nur unerwiesen, sondern auch unwahrscheinlich sei, die Hypothese nämlich, dass die beiden Sauerstoffatome des Kohlensäuremoleküls mit gleicher Kraft gebunden seien, oder dass bei der Verbrennung eines isoliert gedachten Kohlenstoffatoms zu Kohlensäure genau die doppelte Wärmemenge frei werde, wie bei der Verbrennung eines Kohlenoxydmoleküls zu Kohlensäure; weiter gelange er im Verlaufe seiner Entwickelungen vielfach zu Resultaten, die mit allgemein als richtig anerkannten und durch die zuverlässigsten chemischen Forschungsmethoden bestätigten Anschauungen im Widerspruche stehen. Von beiden Gesichtspunkten aus müsse daher die Kritik notwendig zu einer Ablehnung der Thomsenschen Theorieen kommen.

Gegen diese verschiedenen Angriffe suchte Thomsen seine Ansichten in einer Abhandlung: „Über die Beziehung zwischen der Ver-

[1]) J. Thomsen, Thermochem. Untersuch. **4.** Leipzig 1886.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **35,** 181. 1887.

[3]) Phil. Mag. (5) **23,** 73. 1887.

brennungswärme organischer Verbindungen und der Konstitution derselben“ [1]) zu verteidigen, in der er versprach, die wichtigsten Punkte seiner theoretischen Untersuchungen nochmals darzulegen unter Vermeidung der „für weniger scharfe Kritiker scheinbaren hypothetischen Grundlage“. Nachdem er zunächst die grundlegenden Berechnungen gegeben hat, sind inzwischen keine weiteren Mitteilungen seinerseits erfolgt. Da seit der Publikation obengenannter Arbeit bereits $2^1/_2$ Jahre verstrichen sind, glaubte ich bei der Wichtigkeit der Frage die theoretischen Untersuchungen in der gedachten Richtung von neuem aufnehmen und die Resultate von Thomsens experimentellen Forschungen einer nochmaligen eingehenden Prüfung daraufhin unterwerfen zu sollen, ob sich aus ihnen Beziehungen von allgemeiner Bedeutung zwischen Verbrennungswärme und Konstitution organischer Verbindungen herleiten lassen. Dabei ist zunächst von jeder hypothetischen Voraussetzung abgesehen, ausser der Annahme, die aber nach dem heutigen Stande der chemischen Forschung als sicher erwiesene Thatsache gelten kann, — dass die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms gleichwertig sind, dass mithin jedes an ein Kohlenstoffatom angelagerte Wasserstoffatom mit der gleichen Kraft gebunden wird. Ob es später möglich sein wird, auf Grund des so Ermittelten eine brauchbare Hypothese aufzustellen, die ein tieferes Eindringen in dieses Gebiet ermöglicht, werden die Resultate dieser Ermittelungen selbst erkennen lassen.

Die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen erstrecken sich vorerst nur auf die Kohlenwasserstoffe und zwar sind zu den grundlegenden Berechnungen **allein** die Versuche Thomsens benutzt, während später auch die anderer Forscher, wie Berthelot, Stohmann u. s. w. herangezogen wurden. Die Ergebnisse der Thomsenschen Versuche sind aber durchaus nicht alle gleich zuverlässig, und da die nachfolgenden Berechnungen insofern sehr diffiziler Natur sind, als schon durch verhältnismässig geringe Änderungen der experimentell ermittelten Werte der Verbrennungswärmen sehr beträchtliche Änderungen der schliesslichen Resultate hervorgerufen werden, so ist es notwendig, von der Verwendung zu unseren Berechnungen alle die Versuchsergebnisse auszuschliessen, gegen deren Zuverlässigkeit sich irgendwelche gegründete Zweifel erheben könnten. Zwar wird dadurch die Zahl der zu verwertenden Versuche stark verringert, aber es ist andrerseits auf diese Weise die grösstmögliche Sicherheit geboten für die Zuverlässigkeit der von weiteren Berechnungen zu erwartenden Resultate. — Nach

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 369. 1887.

welchen Grundsätzen bei dieser Auswahl verfahren wurde, mag im folgenden kurz dargelegt werden.

In erster Linie sind alle die Versuche von der Verwendung ausgeschlossen, die mittels einer von Stohmann[1]) als fehlerhaft beanstandeten Methode ausgeführt wurden. Thomsen wendete nämlich zur Vergasung der meisten flüssigen organischen Verbindungen vor ihrer Verbrennung einen sog. „Universalbrenner" an, der mit dem Calorimeter in Verbindung steht. Von diesem „Universalbrenner" geht aber, wie Stohmann wahrscheinlich gemacht hat, Wärme auf das Calorimeter über, so dass die unter seiner Benutzung ermittelten Verbrennungswärmen als zu hoch angesehen werden müssen.

Eine Anzahl von anderen Versuchen ist aus dem Grunde nicht zur Verwertung herangezogen worden, weil sie nicht mit chemisch reinem Material ausgeführt sind. Zwar hat Thomsen die so entstandenen Fehler durch entsprechende Rechnungen auszugleichen gesucht, doch ist selbstverständlich dadurch die Zuverlässigkeit der Resultate stark beeinträchtigt.

Endlich ist bei der Auswahl auch noch der Umstand berücksichtigt worden, ob die zur Kontrolle auf die Genauigkeit unbedingt nötigen Parallelversuche in hinreichender Zahl vorhanden sind und von einer Benutzung der Resultate abgesehen, bei denen das nicht der Fall ist, wie z. B. beim Isobutylen und Allylen, mit denen nur je zwei Versuche ausgeführt wurden.

Werden nach diesen Grundsätzen die unzuverlässigen und weniger genau durchgeführten Versuche ausgeschieden, so bleiben von den verschiedenen Reihen homologer Verbindungen nur die ersten Glieder übrig, deren Resultate im folgenden zusammengestellt sind. Es ist dazu noch zu bemerken, dass sämtliche Verbrennungswärmen für die Körper im gasförmigen Zustande und für eine Temperatur von 18° gelten.

Name	Molekularformel	Verbrennungswärme	
		für konst. Druck	für konst. Volum
Methan	CH_4	211930c	210770c
Äthan	C_2H_6	370440	368990
Propan	C_3H_8	529210	527470
Äthylen	C_2H_4	333350	332190
Propylen	C_3H_6	492740	491290
Amylen	C_5H_{10}	807630	805600

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **33**, 260 und 575. 1886; **35**, 136. 1887.

Name	Molekularformel	Verbrennungswärme für konst. Druck	Verbrennungswärme für konst. Volum
Acetylen	$C_2 H_2$	310050	309180^c
Benzol[1])	$C_6 H_6$	787950	786500
Trimethylen	$C_3 H_6$	499430	497980

In der obigen Tabelle giebt eine Kolumne die experimentell gefundenen Werte der Verbrennungswärmen für konstanten Druck, die andere die aus ihnen hergeleiteten für konstantes Volumen. Letztere sind es, welche zu unseren weiteren Berechnungen verwendet werden müssen, worauf schon Thomsen in der mehrfach erwähnten Abhandlung aufmerksam macht. Denn ein Teil der entwickelten Wärme rührt daher, dass bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe zu Kohlensäure und flüssigem Wasser eine Volumverringerung eintritt, ein Umstand, der nicht vernachlässigt werden darf, wenn es sich um den Vergleich verschiedener Verbrennungswärmen handelt. So tritt z. B. bei der Verbrennung von drei Molekülen Acetylen unter konstantem Druck eine um zwei Molekularvolumina grössere Volumverringerung ein, als bei der eines Moleküls Benzol und es würde daher zu Fehlern führen, wollten wir die für konstanten Druck geltenden Verbrennungswärmen beider vergleichen. Diese Fehler werden vermieden, wenn wir die Verbrennungswärmen für konstantes Volum benutzen. Letztere sind in der Art aus jenen hergeleitet, dass für die Volumverringerung um je ein Molekularvolum 580^c in Abrechnung gebracht sind.[2])

Beziehungen zwischen den Wärmewerten der verschiedenartigen Kohlenstoffbindungen.[3])

Die Verbrennungswärme des Moleküls irgend eines Kohlenwasserstoffs ist gleich der Summe der Verbrennungswärmen der einzelnen,

[1]) Für die Verbrennungswärme des Benzols ist der Wert 787950^c genommen worden, der sich aus den älteren, ohne Anwendung des „Universalbrenners“ (s. o.) ausgeführten Versuchen ergiebt und den Thomsen im 2. Bande seiner „thermochem. Untersuch.“ S. 96 mitteilt. Im 4. Bande ist der Wert 799350^c angeführt, den Thomsen aus neuen, mit Hilfe des „Universalbrenners“ ausgeführten Versuchen abgeleitet hat. Der letztere Wert ist nach Stohmann (s. o.) als unrichtig zu betrachten, dessen eigene Versuche die Richtigkeit des ersteren bestätigen.

[2]) Vergl. Thomsen, Thermochem. Untersuch. **2**, 101 oder L. Meyer, Die modernen Theorien der Chemie S. 444.

[3]) Hier und im folgenden soll stets die Wärmemenge, welche der zur Trennung zweier irgendwie verbundenen Kohlenstoffatome nötigen Arbeit entspricht,

isoliert gedachten Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, vermindert um den Wärmewert der zu ihrer Isolierung erforderlichen Arbeit; sie muss sich daher durch die letztgenannten Grössen in einfacher Weise ausdrücken lassen. Um derartige Ausdrücke von möglichst bequemer Form für die verschiedenartigen Kohlenwasserstoffe bilden zu können, ist es nötig, kurze Bezeichnungen für die einzelnen, hier in Betracht kommenden Grössen einzuführen und zwar sollen der Einfachheit halber mit geringen Abweichungen die von Thomsen gewählten beibehalten werden. Demnach möge die Formel einer Verbindung oder das Zeichen eines Atoms mit vorgesetztem Funktionszeichen f die Verbrennungswärme derselben bedeuten, so dass z. B.

$f C_n H_{2n+2}$ = Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffs der Methanreihe,

$f C$ = Verbrennungswärme eines isolierten Kohlenstoffatoms.

Ferner sei:

$f H_c$ = Verbrennungswärme eines an ein Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms,[1])

c_1 = Wärmewert der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome,

c_2 = „ „ doppelten „ „ „

c_3 = „ „ dreifachen „ „ „

w = „ der Bindung zweier Kohlenstoffatome im Trimethylenring.

Unter Benutzung dieser Bezeichnungen lassen sich nun sehr einfache Formeln für die Verbrennungswärmen der verschiedenen Gruppen von Kohlenwasserstoffen aufstellen.

Für die Verbrennungswärme der Methan-Kohlenwasserstoffe erhalten wir den folgenden allgemeinen Ausdruck:

$$f C_n H_{2n+2} = n \cdot f C + (2n+2) f H_c - (n-1) c_1.$$

Setzen wir auf der linken Seite dieser Gleichung der Reihe nach die oben mitgeteilten Zahlenwerte für die Verbrennungswärmen der verschiedenen Methan-Kohlenwasserstoffe, auf der rechten Seite die ent-

als Wärmewert der betreffenden Bindung oder auch kurz als Bindungswärme bezeichnet werden.

[1]) Die Grösse, welche hier mit $f H_c$ bezeichnet ist, setzt sich eigentlich aus zwei anderen zusammen: der Verbrennungswärme des isolierten Wasserstoffatoms und dem davon in Abzug zu bringenden Wärmewert der Bindung zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatom. Da jedoch aus den vorliegenden Versuchen über keinen dieser Werte im einzelnen etwas zu ermitteln ist, so sind zur Vereinfachung unserer Rechnung diese beiden in den obenstehenden einen zusammengezogen worden.

sprechenden Werte von n ein, so erhalten wir drei Gleichungen mit drei Unbekannten (fC, fH_c, v_1). Allerdings lassen sich aus ihnen, wie leicht einzusehen, die Werte der drei Unbekannten nicht bestimmen; aber indem wir aus je zweien derselben einmal fH_c, das andere Mal fC eliminieren, ergeben sich wichtige Beziehungen zwischen fC und v_1 einerseits, fH_c und v_1 andererseits. Wir können dreimal je zwei Gleichungen zusammenstellen und erhalten daraus unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate die Mittelwerte:

1)
$$\text{a) } fC = 105973^c + 2\,v_1;$$
$$\text{b) } fH_c = 26189^c - \frac{v_1}{2};$$

d. h. die Verbrennungswärme des **isolierten** Kohlenstoffatoms ist gleich 105973^c, vermehrt um den Wärmewert zweier einfacher Bindungen.

Die Verbrennungswärme des **an ein Kohlenstoffatom gebundenen** Wasserstoffatoms ist gleich 26189^c, weniger dem Wärmewert einer halben einfachen Bindung.

Die weitere Verwendung dieser Werte wird sich sogleich aus dem folgenden ergeben.

Die Verbrennungswärme der Äthylen-Kohlenwasserstoffe lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$fC_nH_{2n} = n\cdot fC + 2n fH_c - v_2 - (n-2)\,v_1\ ^1).$$

Setzt man hier wieder aus der Tabelle die bekannten Grössen ein und dazu die oben unter 1) a) und b) stehenden Werte von fC und fH_c, so erhält man drei Gleichungen, in denen nur die Unbekannten v_1 und v_2 vorkommen und aus denen sich als Mittelwert berechnet:

2)
$$v_2 = 2v_1 - 15193^c;$$

d. h. der Wärmewert der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome ist um 15193^c geringer als der zweier einfacher Bindungen.

Für die Verbrennungswärme der Acetylen-Kohlenwasserstoffe erhalten wir schliesslich die Formel:

$$fC_nH_{2n-2} = n\cdot fC + (2n-2) fH_c - v_3 - (n-2)v_1\ ^1),$$

wobei für das allein hier in Betracht kommende Acetylen $n-2=0$ ist. Daraus berechnet sich durch Einsetzen der bekannten Werte

---

[1]) Diese Formel gilt für die hier benutzten Verbindungen, bei denen nur eine doppelte resp. dreifache Bindung vorkommt. Sind deren zwei oder mehr vorhanden, so lässt sie sich für diesen Fall in einfacher Weise abändern.

3) $$v_3 = 3v_1 - 44857^c;$$

d. h. der Wärmewert der dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome ist um 44857^c geringer als der dreier einfacher Bindungen.

In der nämlichen Weise, wie für die bisher betrachteten Bindungsarten können wir auch für die Bindung der Kohlenstoffatome im Trimethylen — C_3H_6 — den Wärmewert ermitteln. Das Trimethylen hat allgemeiner Annahme zufolge ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome und schon ein oberflächlicher Vergleich seiner Verbrennungswärme mit der des isomeren Propylens zeigt uns, dass wir es hier mit einer neuen, besonderen Art der Bindung zu thun haben. Denn da seine Verbrennungswärme höher als die des Propylens ist, so muss der Wärmewert seiner drei Bindungen geringer sein, als der der zwei im Propylen vorkommenden, und da der letztere sich mit Hilfe von Gleichung 2) S. 571 zu $3v_1 - 15193^c$ berechnet, so folgt daraus, dass der Wärmewert der Trimethylenbindung geringer sein muss als der einer einfachen Bindung.

Wir hatten oben den Wärmewert der Trimethylenbindung mit w bezeichnet und erhalten demnach für die Verbrennungswärme des Körpers den Ausdruck:

$$fC_3H_6 \text{ (Trimethylen)} = 3fC + 6fH_c - 3w,$$

woraus sich durch Einsetzen der bekannten Grössen ergiebt:

4) $$w = v_1 - 7643^c;$$

d. h. der Wärmewert der Bindung zweier Kohlenstoffatome im Trimethylenring ist um 7643^c geringer als der einer einfachen Bindung.

Eine höchst merkwürdige Beziehung ergiebt sich, wenn wir den Wärmewert der Trimethylenbindung mit dem der doppelten Bindung vergleichen. Es ist nämlich nach Gleichung 2) S. 571:

$$v_2 = 2v_1 - 15193^c,$$

und nach Gleichung 4):

$$2w = 2v_1 - 15286^c;$$

d. h. der Wärmewert der Trimethylenbindung erweist sich als nahezu **halb so gross** wie der der Äthylenbindung, ein Verhalten, das sehr bedeutungsvoll erscheint und auf das ich später näher zurückkommen werde.

Die Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol, Naphtalin und Hexahydrobenzol.

Die folgenden Untersuchungen gehen zunächst darauf aus, zu ermitteln, welche Folgerungen sich aus den bisher gewonnenen Resultaten über die Konstitution des Benzols ergeben und wir werden sehen, dass sich unabhängig von jeder Hypothese sehr wichtige Aufschlüsse über diesen Punkt gewinnen lassen. Der Weg dazu ist ein höchst einfacher: berechnen wir aus Gleichung 1) a) und b) S. 571 den Wert von $6fC + 6fH_c$ und subtrahieren davon die Verbrennungswärme des Benzols, so muss uns die Differenz den Wärmewert sämtlicher im Benzolkern vorhandener Kohlenstoffbindungen geben, einerlei von welcher Art und Zahl dieselben sind. Wir erhalten auf diese Weise:

$$\begin{aligned} 6fC + 6fH_c &= 9v_1 + 792972^c \\ fC_6H_6 &= \quad 786500^c \\ \hline \text{Diff.} &= 9v_1 + \quad 6472^c; \end{aligned}$$

d. h. der Wärmewert sämtlicher im Benzolkern vorhandener Kohlenstoffbindungen ist um 6472^c grösser als der von neun einfachen Bindungen.

Aus diesem Resultate folgt zunächst, dass eine Bindung der Kohlenstoffatome, wie sie die Kekulésche Formel annimmt — drei einfache und drei doppelte Bindungen — unmöglich ist. Denn auf Grund dieser Formel würde sich mit Hilfe von Gleichung 2) S. 571 für die sämtlichen Kohlenstoffbindungen im Benzolkern ein Wärmewert von:

$$9v_1 - 45579^c$$

berechnen, d. h. ein Wert, der um ca. 51000^c geringer ist, als der oben ermittelte. Es ist daher zweifellos, dass die Konstitution, welche die Kekulésche Formel dem Benzol zuschreibt, nicht die richtige sein kann.

Eine andere Frage ist es, ob wir aus dem oben mitgeteilten Resultate einen positiven Schluss auf die Bindungsverhältnisse im Benzolring ziehen können. — Betrachten wir den für die Benzolbindungen berechneten Wärmewert näher, so zeigt sich, dass der Betrag von 6472^c, um den er von dem Werte von neun einfachen Bindungen abweicht, an sich zwar beträchtlich, relativ dagegen nicht sehr bedeutend ist. Er beträgt noch nicht ein Prozent von der Verbrennungswärme des Benzols, und da Verbrennungswärmen von solcher Höhe, wie sie das Benzol hat, ohnedies nur mit geringerer Genauigkeit sich feststellen lassen[1]), da ferner die für fC und fH_c berechneten Werte ebenfalls

[1]) Vergl. darüber Thomsen, Thermoch. Unters. 4, 6.

nur als annähernd richtige anzusehen sind, so können wir sagen, dass eine Abweichung wie die obige noch innerhalb der Grenzen der möglichen und zulässigen Versuchsfehler liegt. — Es sei ferner darauf hingewiesen, dass, wie später gezeigt werden soll, der Wert von e_1 auf jeden Fall grösser als 15000^c, höchst wahrscheinlich sogar bedeutend grösser ist, sodass auch unter diesem Gesichtspunkte, — gegenüber dem Werte von $9e_1$, — der Mehrbetrag von 6472^c nicht sehr erheblich erscheint. Aus diesen Gründen ist es als in hohem Grade wahrscheinlich anzusehen, dass dieser Mehrbetrag allein in der Ungenauigkeit der Versuchsergebnisse seinen Ursprung hat und dass thatsächlich der Wärmewert sämtlicher Bindungen im Benzolkern gleich dem von 9 einfachen Bindungen ist.

Daraus würden wir dann weiter folgern können, falls wir nicht neue, unbekannte Bindungsarten im Benzolkern annehmen wollen, dass wirklich die 6 Kohlenstoffatome desselben durch 9 einfache Bindungen verknüpft sind.

Zu dem gleichen Ergebnis kam Thomsen auf Grund seiner hypothetischen Voraussetzungen, und er musste notwendig dazu kommen, weil dasselbe unabhängig von jeder Hypothese Geltung hat.

Zu ähnlichen, von den seitherigen Ansichten abweichenden Folgerungen kommen wir auf Grund der thermochemischen Verhältnisse bezüglich der Konstitution des Naphtalins, dessen zehn Kohlenstoffatome nach der gewöhnlichen Anschauungsweise durch fünf doppelte und sechs einfache Bindungen verknüpft sind.

Thomsen selbst hat mit Naphtalin keine Versuche ausgeführt, wohl aber verschiedene andere Forscher, namentlich Stohmann und Berthelot. — Den folgenden Untersuchungen ist der durch die neuesten Versuche des letzteren ermittelte Wert von:

$$1240500^c\ ^{1})$$

für die Verbrennungswärme des festen Naphtalins zu Grunde gelegt. Wir stehen allerdings hier vor einer grossen Schwierigkeit: unsere bisherigen Berechnungen beziehen sich sämtlich, entsprechend den Versuchen Thomsens auf den gasförmigen Zustand, während die Verbrennungswärme des Naphtalins nur für den festen Zustand bekannt ist. Eine genaue Umrechnung derselben auf den Gaszustand ist nicht möglich, da wir weder die spezifische Wärme des Naphtalins für die verschiedenen Aggregatzustände, noch auch seine Schmelz- und Verdampfungswärme kennen. Wir müssen daher versuchen, auf anderem Wege

[1]) Ann. Chim. (6) **13**, 303. 1889.

wenigstens annähernd den Betrag zu ermitteln, um welchen sich der Wert der Verbrennungswärme für den gasförmigen Zustand erhöhen würde.

Aus den Untersuchungen Stohmanns[1]) geht hervor, dass die Verbrennungswärme des gasförmigen Benzols rund etwa 10000^c mehr beträgt, als die des festen. Da nun das Naphtalin ein bedeutend grösseres Molekulargewicht und einen weit höheren Schmelz- und Siedepunkt hat, als das Benzol, so wird es wohl nicht zu hoch gegriffen sein, wenn wir annehmen, dass zu seiner Vergasung (bei 18°) mindestens die doppelte Wärmemenge — also etwa 20000^c — erforderlich sei, wie zu der des Benzols, mithin seine Verbrennungswärme für den gasförmigen Zustand um so viel mehr betrage, als die für den festen gefundene. Es dürfte also den thatsächlichen Verhältnissen ziemlich nahe kommen, wenn wir für das Naphtalin im Gaszustande bei etwa 18° eine Verbrennungswärme von circa 1261000^c annehmen. Selbstverständlich können wir von einem Werte, der wie der vorliegende nur innerhalb ziemlich weiter Grenzen als genau angesehen werden darf, keine sehr exakten Resultate erwarten; aber wir werden sehen, dass eine annähernde Genauigkeit, wie sie derselbe besitzt, für unsere Zwecke ausreichend ist.

Verfahren wir wieder wie beim Benzol, berechnen wir aus Gleichung 1) S. 571 den Wert von $10fC + 8fH_c$ und ziehen davon die oben berechnete Verbrennungswärme des Naphtalins ab, so muss die Differenz den Wärmewert sämtlicher Kohlenstoffbindungen des Naphtalinmoleküls darstellen.

$$\begin{array}{rl} 10fC + 8fH_c = & 16v_1 + 1269242^c \\ fC_{10}H_8 \quad = & \quad 1261000^c \\ \hline \text{Diff.} \quad = & 16v_1 + \quad 8242^c; \end{array}$$

d. h. der Wärmewert sämtlicher Kohlenstoffbindungen im Naphtalinkern ist annähernd gleich dem von sechzehn einfachen Bindungen.

Daraus können wir zunächst wieder den Schluss ziehen, dass das bisher dem Naphtalin zugeschriebene Schema nicht das richtige sein kann. Denn es würde sich für die fünf doppelten und sechs einfachen Bindungen desselben ein Gesamt-Wärmewert von:

$$16v_1 - 75965^c$$

berechnen, der mithin von dem oben gefundenen um nicht weniger als

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **33**, 256. 1886.

84000^c differiert. Mag also die Genauigkeit des letzteren eine noch so geringe sein, es bleibt auf alle Fälle eine Differenz von sehr bedeutender Höhe bestehen, die keine andere Erklärung zulässt, als die, dass das Naphtalin nicht die Konstitution haben kann, welche man bisher für dasselbe angenommen hat.

Das positive Ergebnis unserer Untersuchungen entspricht ebenfalls ganz dem für das Benzol erhaltenen. Der Betrag von 8000^c, um den der oben ermittelte Gesamt-Wärmewert der Kohlenstoffbindungen den Wert von $16c_1$ übersteigt, kann kaum in Betracht kommen, da er noch nicht ein Prozent von der Verbrennungswärme des Naphtalins beträgt und selbst beträchtlich grössere Abweichungen könnten noch mit gutem Grunde auf Ungenauigkeiten der durch das Experiment ermittelten Resultate zurückgeführt werden. Ist doch die Schwierigkeit genauer Wärmewertbestimmungen bei Verbindungen mit so grosser Zahl von Kohlenstoffatomen eine derartige, dass die Einzelergebnisse der Versuche Berthelots Differenzen bis zu 13000^c zeigen, was allerdings noch immer kaum ein Prozent des ermittelten Wertes ausmacht. — Wir kommen somit zu dem Schluss, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die 10 Kohlenstoffatome des Naphtalinmoleküls durch sechzehn einfache Bindungen verknüpft sind.

Im Anschluss an die Untersuchungen über Benzol und Naphtalin wollen wir im folgenden zu ermitteln suchen, was sich auf Grund der thermischen Verhältnisse über die Bindungen des vom Benzol sich herleitenden Hexahydrobenzol ergiebt. Allerdings ist die Verbrennungswärme dieser Verbindung selbst nicht bekannt, wohl aber die des homologen Hexahydrotoluols, welche Luginine[1]) = 1095000^c für flüssigen Zustand fand. Daraus lässt sich in einfacher Weise die Verbrennungswärme des Hexahydrobenzols berechnen, selbstverständlich nur mit annähernder Genauigkeit.

Nach Stohmann[2]) entspricht bei flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffen einer homologen Reihe der Vergrösserung des Moleküls um die CH_2-Gruppe ein Zuwachs der Verbrennungswärme von rund 156000^c. Ziehen wir also diesen Betrag von dem Werte der für das Hexahydrotoluol ermittelten Verbrennungswärme ab, so giebt uns die Differenz die Verbrennungswärme des flüssigen Hexahydrobenzols = 939000^c. Um daraus wenigstens annähernd die für den Körper im Gaszustande geltende Verbrennungswärme zu bestimmen, ziehen wir wieder die für das Benzol geltenden Verhältnisse zum Ver-

[1]) Berl. Ber. **14**, 2224. 1881. [2]) Diese Zeitschr. **2**, 32. 1888.

gleich heran. Nach Stohmann[1]) ist beim Benzol die Verbrennungswärme für den gasförmigen Zustand um rund 8000^c grösser als für den flüssigen. Da nun der Siedepunkt des Hexahydrobenzols nahe bei dem des Benzols liegt und auch ihre Molekulargewichte nur um weniges differieren, so lässt sich wohl annehmen, dass die zur Überführung beider aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand erforderlichen Wärmemengen nicht allzu verschieden sein werden. Nehmen wir also, da für das Hexahydrobenzol keine Untersuchungen in Betreff dieses Punktes vorliegen, die Vergasungswärme gleich der des Benzols, also etwa gleich 8000^c an, so erhöht sich dadurch der Wert seiner Verbrennungswärme für den Gaszustand auf rund 947000^c. Nun verfahren wir wieder wie beim Benzol und Naphtalin: wir ziehen von dem aus Gleichung 1 a) und b) berechneten Werte von $6fC+12fH_c$ die Verbrennungswärme des Hexahydrobenzols ab und erhalten so:

$$\begin{aligned} 6fC+12fH_c &= 6v_1+950106^c \\ fC_6H_{12} &= 947000^c \\ \hline \text{Diff.} &= 6v_1+3106^c; \end{aligned}$$

d. h. der Wärmewert sämtlicher Kohlenstoffbindungen im Molekül Hexahydrobenzol ergiebt sich als annähernd gleich dem von sechs einfachen Bindungen,
wobei wir den Mehrbetrag von 3100^c wieder der Ungenauigkeit der Versuche resp. Berechnungen zuschreiben können.

Dieses Resultat befindet sich in vollständiger Übereinstimmung mit der allgemeinen, aus Erwägungen rein chemischer Natur hervorgegangenen Annahme, dass die sechs Kohlenstoffatome des Hexahydrobenzols durch sechs einfache Bindungen verknüpft sind.

Bestimmung von Grenzwerten, zwischen denen die Wärmewerte der verschiedenen Kohlenstoffbindungen liegen müssen.

Bei den bisherigen Untersuchungen gingen wir von der stillschweigenden Voraussetzung aus, dass über die absoluten Wärmewerte der verschiedenen Kohlenstoffbindungen aus den vorliegenden Versuchsergebnissen nichts zu ermitteln sei und in der That bleibt uns, wenn wir die Zuhilfenahme von Hypothesen vermeiden wollen, dieses Gebiet vorläufig verschlossen. Aber immerhin geben uns die bisher gewonnenen Resultate die Mittel an die Hand, um über die wirkliche Grösse dieser Werte wenigstens soviel auszumachen, dass sie zwischen gewissen

[1]) Diese Zeitschr. 2, 32. 1888.

näher bestimmbaren Grenzen liegen müssen; d. h. es lässt sich zeigen, dass der Wärmewert einer bestimmten Bindung höher als ein gewisser unterer, geringer als ein gewisser oberer Grenzwert sein muss. Sind die Grenzen für eine der verschiedenen Bindungsarten bestimmt, so berechnen sich daraus leicht mit Hilfe der bekannten Beziehungen die für die anderen geltenden.

Ein unterer Grenzwert für die einfache Bindung lässt sich aus Gleichung 3) S. 572: $v_3 = 3\,v_1 - 44857^c$

ermitteln. Nehmen wir an, es wäre

$$3\,v_1 \leqq 44857^c,$$

oder $$v_1 \leqq 15000^c \text{ (abgerundet)},$$

so müsste dieser Gleichung zufolge

$$v_3 \leqq 0^c$$

sein und das ist, wie leicht einzusehen, nicht möglich. Zwar hat Thomsen thatsächlich die Annahme gemacht, dass der Wärmewert der dreifachen Bindung und damit auch die zu ihrer Aufhebung erforderliche Arbeit = 0 seien; aber es ist schwer zu begreifen, dass eine Bindung existieren sollte, zu deren Lösung keine Arbeit erforderlich ist, der mithin auch keine Kraftwirkung entspricht. — Wenn zwei Atome miteinander verbunden sind, so kann das doch nur durch die Wirkung irgendwelcher Kraft geschehen und ein Zusammenhalten ohne eine solche ist undenkbar. Sollen die Atome getrennt werden, so muss dieser Kraft entgegengewirkt werden und dazu ist eine gewisse Arbeit erforderlich, der ein bestimmter Wärmewert entspricht. Daraus folgt, dass eine Bindung zweier Atome mit einem Wärmewerte, der = 0 oder gar negativ wäre, etwas unmögliches ist. Es muss also der Wärmewert der dreifachen Bindung

$$v_3 > 0^c,$$

mithin der der einfachen

$$v_1 > 15000^c$$

sein.

Wir können aber noch weiter gehen und behaupten, dass der Wärmewert der dreifachen Bindung von wirklich beträchtlicher Grösse ist und zwar geht das aus dem Verhalten des Acetylens bei höheren Temperaturen hervor. Wäre die Bindung der beiden Kohlenstoffatome im Acetylenmolekül nur eine lockere, so wäre zu erwarten, dass beim Erwärmen das Molekül C_2H_2 bald in zwei Moleküle CH zerfiele oder wenigstens schon frühe eine Polymerisation einträte. Nun bleibt aber das Acetylen unverändert bis zu sehr hoher Temperatur, — bis zu starker Rotglühhitze, — um dann in das polymere Benzol überzugehen.

Beim Erhitzen auf so hohe Temperaturen wird aber die Energie der Atombewegung innerhalb des Moleküls und damit das Bestreben der Atome, sich zu trennen, in hohem Masse gesteigert und wenn trotzdem bis zu so bedeutenden Hitzegraden kein Zerfallen des Acetylenmoleküls eintritt, so folgt daraus, dass die Kraft, mit der die beiden Kohlenstoffatome zusammengehalten werden, eine sehr erhebliche, dass zu ihrer Trennung eine sehr beträchtliche Arbeit erforderlich sein muss. Allerdings fehlt uns jeder Anhaltspunkt zur Bestimmung der wirklichen Grösse dieser Arbeit; aber um ein Beispiel dafür zu geben, welche bedeutende Wärmemengen zur Zerlegung selbst solcher Körper erforderlich sind, die schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur anfangen sich zu zersetzen, sei darauf hingewiesen, dass nach Boltzmann[1]) zur Dissociation des Jodmoleküls, das schon unter 500° in seine Atome zu zerfallen beginnt und dessen Zersetzungstemperatur bei 1270° liegt, nicht weniger als 28500^c zugeführt werden müssen. Erfordert aber die Trennung zweier Atome, die schon bei einer verhältnismässig so niedrigen Temperatur zu dissociieren beginnen, eine derartig bedeutende Wärmezufuhr, so ist jedenfalls der Schluss gerechtfertigt, dass zur Trennung der beiden Kohlenstoffatome des Acetylens, welches bei der gleichen Temperatur keine Spur von Zersetzung erkennen lässt, eine ebenfalls sehr ansehnliche Wärmemenge nötig sein wird. Müssen wir also dem v_3 einen sehr hohen positiven Wert zuschreiben, so folgt daraus nach der obigen Gleichung, dass der Wärmewert der einfachen Bindung v_1 bedeutend mehr als 15000^c betragen muss.

Nicht so einfach ist die Bestimmung einer oberen Grenze für den Wärmewert der einfachen Bindung. Aus den bisher benutzten Daten lässt sich eine solche überhaupt nicht ermitteln und es sind deshalb zu der folgenden Untersuchung die von Thomsen bestimmten Verbrennungswärmen einiger anderer Verbindungen herangezogen, nämlich:

Verbrennungswärme des Schwefelkohlenstoffs: $fCS_2 = 264550^c$
„ „ Kohlenoxysulfids: $fCOS = 130720^c$
„ „ Kohlenoxyds: $fCO = 67670^c$[2]).

Wären wir im Stande, zu ermitteln, welcher Anteil an der Verbrennungswärme des Schwefelkohlenstoffmoleküls auf die beiden Schwefelatome[3]) desselben entfällt, so liesse sich daraus die Verbrennungswärme

[1]) Wied. Ann. (2) **22**, 72. 1884.

[2]) Diese Werte gelten für konstantes Volum und sind aus den von Thomsen für konstanten Druck bestimmten in bekannter Weise hergeleitet.

[3]) Wenn hier und im folgenden von der Verbrennungswärme eines mit Koh-

des isolierten Kohlenstoffatoms berechnen und damit wäre unsere ganze Aufgabe gelöst.

Nun vermögen wir thatsächlich für das eine der beiden Schwefelatome diesen Wärmeanteil zu bestimmen und zwar mit Hilfe der für das Kohlenoxysulfid geltenden Verhältnisse. — Wie oben angegeben, ist die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds: $fCO = 67670^c$, die des Kohlenoxysulfids: $fCOS = 130720^c$; es ist also durch die Anlagerung des Schwefelatoms die Verbrennungswärme um $130720^c - 67670 = 63050^c$ gestiegen, d. h. von der Verbrennungswärme des Kohlenoxysulfidmoleküls entfallen 63050^c auf das Schwefelatom desselben.

Da wir nun dem Schwefelkohlenstoffmolekül die analoge Struktur zuschreiben, wie dem Kohlenoxysulfidmolekül, so muss das eine der beiden Schwefelatome der ersteren Verbindung in derselben Weise mit seinem Kohlenstoffatom verbunden sein, wie das Schwefelatom der letztgenannten Substanz mit dem seinigen, muss folglich auch die gleiche Verbrennungswärme haben; d. h. von der Verbrennungswärme des Schwefelkohlenstoffmoleküls entfallen 63050^c auf das eine der beiden Schwefelatome. Bringen wir diesen Wert von der Verbrennungswärme des Schwefelkohlenstoffs in Abzug, so bleibt für die Restgruppe CS die Verbrennungswärme übrig:

$$fCS = 201500^c.$$

Welcher Anteil von der letzteren auf das noch übrige Schwefelatom entfällt, vermögen wir nicht zu bestimmen[1]); auf alle Fälle lässt sich

lenstoff verbundenen Schwefelatoms die Rede ist, so soll darunter stets die Verbrennungswärme des isoliert gedachten Schwefelatoms, vermindert um den Wärmewert der zu seiner Abspaltung vom Kohlenstoffatom erforderlichen Arbeit, verstanden werden.

[1]) Nur soviel lässt sich zeigen, dass bei der Verbrennung desselben eine geringere Wärmeentwicklung stattfinden muss, als bei der des anderen Schwefelatoms. Denn wäre sie die gleiche wie bei diesem, — 63050^c — so bliebe für das isolierte Kohlenstoffatom eine Verbrennungswärme von nicht mehr als 138500^c übrig; die letztere muss aber thatsächlich, wie nachher gezeigt werden soll, bedeutend höher sein und daraus folgt, dass die Wärmeentbindung bei der Verbrennung des zweiten Schwefelatoms im Schwefelkohlenstoffmolekül nicht so gross sein kann wie bei der des ersten. Diese Ungleichheit der Verbrennungswärmen kann ihren Grund nur darin haben, dass die beiden Schwefelatome in verschiedenartiger Weise mit dem Kohlenstoffatom verbunden sind, so dass der Wärmeverbrauch bei ihrer Lostrennung von dem letzteren ein verschieden grosser ist. — Diese verschieden starke Bindung der beiden Schwefelatome im Schwefelkohlenstoff entspricht vollständig den für die strukturähnliche Kohlensäure geltenden Verhält-

aber annehmen, dass auch ihm eine sehr beträchtliche Verbrennungswärme zukommt. Daraus folgt dann, dass die Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatoms bedeutend geringer sein muss als 201500^c und hieraus ergiebt sich weiter mit Hilfe von Gleichung 1a) S. 571 der Schluss, dass der Wärmewert der einfachen Bindung v_1 bedeutend niedriger ist als rund 48000^c.

Wir haben somit eine untere und obere Grenze bestimmt, zwischen denen der Wärmewert der einfachen Bindung liegt und zwar geht aus unseren Untersuchungen hervor, dass er von beiden ziemlich weit entfernt sein muss. Allerdings bleibt immer noch ein weiter Spielraum übrig und die Grösse dieses Wertes ist demzufolge noch eine sehr schwankende; aber immerhin ist es als ein grosser Vorteil anzusehen, dass auf diesem Wege wenigstens die völlige Unbestimmtheit, die ihm bisher anhaftete, beseitigt ist.

Aus den für v_1 bestimmten Grenzen berechnen sich leicht die für die anderen Bindungen geltenden, die im folgenden kurz zusammengestellt sind. — Danach liegt

der Wärmewert der einfachen Bindung v_1 zwischen 15000^c und 48000^c;
„ „ „ doppelten „ v_2 „ 15000^c „ 81000^c;
„ „ „ dreifachen „ v_3 „ 0^c „ 99000^c;
„ „ „ Trimethylenbindung w „ 7500^c „ 40500^c.

Dabei ist, wie schon hervorgehoben, anzunehmen, dass die wirklichen Werte sich von diesen Grenzen um ein beträchtliches entfernen.

Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatoms; Bindung der beiden Sauerstoffatome des Kohlensäuremoleküls.

Die Resultate der letzten Untersuchungen führen uns zu einigen sehr wichtigen Folgerungen.

Thomsen hatte, wie zu Eingang erwähnt, seinen theoretischen Erörterungen die Hypothese zu Grunde gelegt, dass bei der Verbrennung eines isolierten Kohlenstoffatoms zu Kohlensäure genau doppelt soviel Wärme frei werde, wie bei der Verbrennung eines Moleküls Kohlenoxyd zu Kohlensäure, dass mithin bei der Bindung eines jeden der beiden Sauerstoffatome der Kohlensäure die gleiche Wärmeent-

nissen, bei der, wie wir später sehen werden, die beiden Sauerstoffatome ebenfalls mit verschiedener Stärke gebunden sind.

Es sei hierbei kurz darauf hingewiesen, dass wir für die Verbindung eines Kohlenstoffatoms mit dem Atom eines anderen mehrwertigen Elements genau in derselben Weise verschiedene Bindungsarten annehmen können, wie für die zweier Kohlenstoffatome unter sich.

wickelung stattfinde. Da er die Verbrennungswärme des Moleküls Kohlenoxyd bei konstantem Volum zu 67670^c bestimmt hatte, so ergab sich aus seiner Hypothese für das isolierte Kohlenstoffatom die Verbrennungswärme 135340^c.

Nun wurde oben die Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatoms

$$fC = 105973^c + 2v_1$$

berechnet und weiter gezeigt, dass

$$v_1 > 15000^c$$

und zwar bedeutend grösser sein muss. Setzen wir daher

$$v_1 = 15000^c + x,$$

so folgt, dass die Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatoms

$$fC = 135973^c + 2x,$$

d. h. um ein erhebliches grösser sein muss, als sie Thomsen angenommen hatte. Daraus ergiebt sich weiter, dass die Wärmemenge, welche bei der Bindung des ersten Sauerstoffatoms an das isolierte Kohlenstoffatom entwickelt wird, bedeutend grösser ist, als die bei der Bindung des zweiten freiwerdende, — sie berechnet sich in einfacher Weise zu

$$38300^c + 2v_1 = 68600^c + 2x; —$$

dass somit das erste Sauerstoffatom des Kohlensäuremoleküls mit grösserer Kraft gebunden ist, als das zweite.

Aus den Ergebnissen unserer Untersuchung folgt weiter, dass das Kohlenstoffatom im festen Kohlenstoff mit grosser Kraft gebunden sein muss. Nach Thomsen beträgt die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs 96960^c pro Atomgewicht. Subtrahieren wir diesen Wert von der Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatoms, so bleiben

$$39000^c + 2x$$

als Wärmewert der Bindung des Kohlenstoffatoms im amorphen Kohlenstoff. Es ist also bei der Verbrennung des Kohlenstoffs ein dementsprechendes Arbeitsquantum pro Atomgewicht erforderlich, um die Atome des festen Körpers in gasförmige isolierte Atome überzuführen und daraus erklärt es sich, weshalb die Verbrennungswärme des festen Kohlenstoffs verhältnismässig so gering ist gegenüber der des Kohlenoxyds.

Versuch einer Bestimmung der absoluten Wärmewerte der verschiedenen Kohlenstoffbindungen.

Wenn wir oben sahen, dass der Wert der Trimethylenbindung nahezu die Hälfte von dem der Äthylenbindung beträgt, so ist diese

Thatsache geeignet, uns in dem ohnehin naheliegenden Gedanken noch zu bestärken, dass die Wärmewerte der verschiedenen Bindungsformen in näheren Beziehungen zu einander stehen möchten, dass etwa die Wärmewerte der höheren Bindungen Multipla von denen der niederen, oder dass sie sämtlich Vielfache eines und desselben Grundwertes seien. Diese letztere Annahme gewinnt aber noch in ganz bedeutendem Masse an Wahrscheinlichkeit, wenn wir die oben ermittelten Werte für die verschiedenen Bindungsformen etwas aufmerksamer betrachten. — Stellen wir die Wärmewerte der verschiedenen Bindungen einander gegenüber, unter Hervorhebung der Beziehungen, die hier bedeutungsvoll erscheinen:

$$v_2 = 2v_1 - \quad 15193^c,$$
$$v_3 = 3v_1 - 3.14952^c,$$
$$2w = 2v_1 - \quad 15286^c,$$

so sehen wir, dass in jedem dieser Ausdrücke ein Wert von ca. 15000^c resp. ein Vielfaches desselben vorkommt. Das nahe Zusammentreffen dieser drei Zahlenwerte lässt es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass wir es hier nicht mit einer zufälligen Übereinstimmung oder besser gesagt, einer Übereinstimmung zu thun haben, die der weiteren Bedeutung entbehrt; vielmehr ist es eine sehr naheliegende Annahme mit Rücksicht auf die vorher geäusserten Gedanken, dass dieser Wert in enger Beziehung zu den absoluten Wärmewerten der verschiedenen Bindungsarten steht, dass er der Grundwert ist, auf den die einzelnen Bindungswärmen als Vielfache sich zurückführen lassen. Gehen wir von dieser Voraussetzung aus und nehmen das Mittel aus den drei obigen Grössen von rund 15150^c als Grundwert an, so lassen sich verschiedene Gruppen von Werten ermitteln, welche den obenstehenden Gleichungen genügen. Im folgenden sollen der Einfachheit halber nur die für die einfache, doppelte und dreifache Bindung sich auf diese Weise berechnenden Werte zusammengestellt werden, da für jedes Wertsystem der Wärmewert der Trimethylenbindung gleich dem einer halben Äthylenbindung zu setzen ist.

Setzen wir für v_1 der Reihe nach die Grössen 15150^c, 2.15150^c u. s. w. ein, so berechnen sich leicht die für die anderen Bindungsarten geltenden Werte:

	v_1	v_2	v_3
1)	15150^c	15150^c	0^c
2)	$2.15150 = 30300$	$3.15150 = 45450$	$3.15150 = 45450$
3)	$3.15150 = 45450$	$5.15150 = 75750$	$6.15150 = 90900$
	. .	. .	. .
	. .	. .	. .

Diese Wertgruppen entsprechen sämtlich den Anforderungen, welche in den für die verschiedenen Bindungswärmen aufgestellten Gleichungen ausgedrückt liegen und es handelt sich nun darum festzustellen, welche von ihnen die wirklichen Wärmewerte der einzelnen Bindungen enthält.

Betrachten wir zunächst die unter 1) stehenden Werte näher, so geht aus dem, was vorher über die Grenzwerte der verschiedenen Bindungswärmen ermittelt wurde, hervor, dass sie nicht die richtigen sein können; denn es wurde gezeigt, dass die Wärmewerte, um die es sich hier handelt, beträchtlich höhere sein müssen, als die unter 1) aufgeführten.

Ebensowenig können die unter 3) stehenden Werte die gesuchten sein; denn, wie früher nachgewiesen, muss die Bindungswärme der einfachen Bindung weit unter 48000^c liegen, während der unter 3) angeführte Wert sich dem letztgenannten sehr nähert. — Höhere Werte als die unter 3) stehenden sind selbstverständlich erst recht als ausgeschlossen zu betrachten.

Wir sehen daher, dass, wenn unsere Voraussetzung eine richtige war, wenn thatsächlich die Wärmewerte der verschiedenen Bindungen in einfachen Zahlenverhältnissen zu einander stehen, nur die unter 2) aufgeführten Grössen es sein können, welche diese Wärmewerte darstellen. Wir hätten demnach für die verschiedenen, bis jetzt bekannten Arten der Kohlenstoffbindung die Werte:

Wärmewert der einfachen Bindung $v_1 = 30300^c$,
„ „ doppelten „ $v_2 = 45450^c = \frac{3}{2} v_1$,
„ „ dreifachen „ $v_3 = 45450^c = \frac{3}{2} v_1$,
„ „ Trimethylen- „ $w = 22725^c = \frac{3}{4} v_1$.

Demnach wäre der Wärmewert der doppelten Bindung gleich dem der dreifachen und jeder von ihnen anderthalbmal so gross als der der einfachen; der Wärmewert der Trimethylenbindung dagegen betrüge drei Viertel von dem der einfachen oder die Hälfte von dem der doppelten resp. dreifachen.

Die Gleichheit der Wärmewerte der doppelten und dreifachen Bindung führt nicht mit Notwendigkeit zu der Annahme, dass beide identisch seien, da wir uns recht wohl eine verschiedenartige Aneinanderlagerung zweier Atome bei gleicher Kraft des Zusammenhaltens vorstellen können. — Ohne dieser Frage hier näher treten zu wollen, sei nur das folgende bemerkt: Da wir die verschiedenen Bindungsformen der Kohlenstoffatome allgemeiner Annahme zufolge auf eine verschiedenartige Aneinanderlagerung derselben zurückführen müssen, so können wir die Verschiedenheit der Wärmewerte wohl am besten in der Art

erklären, dass bei der gegenseitigen Bindung zweier Atome mittels zweier oder dreier Valenzen für jede der letzteren nur bestimmte Komponenten der bei einfacher Bindung thätigen Kräfte in Wirksamkeit treten.

Es ist leicht möglich, dass noch andere Arten von Kohlenstoffbindungen existieren, namentlich bei Kohlenstoffverbindungen, welche Ringe von 4 und 5 Atomen enthalten, doch lassen sich darüber vorläufig nur Vermutungen aussprechen, da für keine derartige Verbindung die Verbrennungswärme ermittelt ist.

Zu dem gleichen Resultat bezüglich der absoluten Wärmewerte der verschiedenen Kohlenstoffbindungen, wie wir es oben erhalten, kommen wir, wenn wir einen ganz anderen Weg zu ihrer Ermittelung einschlagen. Es soll dazu die Verbrennungswärme des Acetaldehyds benutzt werden, die nach den Versuchen Thomsens[1])

$$281030^c$$

für konstantes Volum beträgt. Allerdings sind auch diese Versuche unter Anwendung des schon mehrfach erwähnten „Universalbrenners" ausgeführt worden, weshalb das Resultat wohl als etwas zu hoch anzusehen ist. Jedoch kann die Abweichung keine sehr beträchtliche sein, da nach Thomsens eigener Angabe eine Temperaturerhöhung um wenige Grade schon zur Vergasung ausreichte und ausserdem genügt es für unsere Untersuchung, wenn das Resultat annähernde Genauigkeit besitzt.

Es ist vorher festgestellt worden, dass die beiden Sauerstoffatome des Kohlensäuremoleküls mit verschiedener Stärke an das Kohlenstoffatom gebunden seien, dass bei der Bindung des ersten eine grössere Wärmemenge frei werde als bei der des zweiten. Diese Wärmemengen betragen

für die Bindung des ersten Sauerstoffatoms $38303^c + 2\,v_1$
„ „ „ „ zweiten „ 67670^c.

Nun ist mit der höchsten Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass in der $C{=}O$-Gruppe der Aldehyde das Sauerstoffatom mit derselben Kraft an sein Kohlenstoffatom gebunden ist, wie eines der beiden Sauerstoffatome des Kohlensäuremoleküls an das seinige, — welches, bleibe vorläufig dahingestellt. Daher muss bei der Verbrennung der $C{=}O$-Gruppe des Aldehyds, wenn wir uns dieselbe isoliert denken, die gleiche Wärmemenge frei werden, die bei der Bindung entweder des ersten oder des

[1]) Dieser Wert ist aus dem von Thomsen für konstanten Druck bestimmten in der bekannten Weise hergeleitet.

zweiten von jenen sich entwickelt. Einen Ausdruck für die Verbrennungswärme der $C{=}O$-Gruppe erhalten wir, wenn wir von der Verbrennungswärme des Acetaldehyds den Wert von $fC+4fH_c-v_1$ subtrahieren:

$$fCH_3 \cdot C<\begin{matrix}O\\H\end{matrix} = 281030^c$$

$$\begin{aligned} fC+4fH_c-v_1 &= 210727^c - v_1 \\ \text{Diff.} &= 70303^c + v_1. \end{aligned}$$

Man sieht sofort, dass die Verbrennungswärme der $C{=}O$-Gruppe des Aldehyds grösser ist, als die Wärmemenge, welche bei der Bindung des zweiten Sauerstoffatoms der Kohlensäure frei wird; sie muss deshalb unserer Voraussetzung zufolge gleich der bei der Bindung des ersten Sauerstoffatoms entwickelten Wärme sein. Demnach ist also

$$70303^c + v_1 = 38303^c + 2\,v_1,$$

woraus folgt

$$v_1 = 32000^c.$$

Dieser Wert ist um weniges höher als der vorher für v_1 bestimmte — 30300^c — und diese geringe Abweichung hat höchst wahrscheinlich ihren Grund darin, dass, wie vorher gesagt, die Verbrennungswärme des Acetaldehyds infolge der Verwendung des „Universalbrenners" etwas zu hoch ausgefallen ist. Wir können deshalb den zuletzt gefundenen Wert für v_1 als identisch mit dem früher bestimmten ansehen. Berechnen wir dann mit Hilfe der Gleichungen 2), 3), 4) S. 571 u. f. die Werte für v_2, v_3 und w, so können wir aus einem Vergleich derselben die Gesetzmässigkeit ableiten, die oben als Hypothese unseren Ermittelungen zu Grunde gelegt wurde, dass die Wärmewerte der verschiedenen Kohlenstoffbindungen in einfachem Zahlenverhältnis zu einander stehen, dass sie sämtlich Vielfache des nämlichen Grundwertes von etwas über 15000^c sind.

Wir sind somit auf zwei durchaus verschiedenen Wegen zu dem nämlichen Resultate bezüglich der absoluten Wärmewerte der verschiedenen Kohlenstoffbindungen gelangt; wurde bei dem ersten Verfahren eine, wenn auch durch die ermittelten Verhältnisse sehr nahe gelegte, so doch rein hypothetische Vorauszusetzung zu Grunde gelegt, so sind wir bei der anderen Methode von einer Annahme ausgegangen, die kaum als hypothetisch bezeichnet werden kann, da sie den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit in sich trägt. Deshalb ist die Bestätigung der nach der ersten Methode erlangten Resultate durch die Ergebnisse der zweiten Methode von hoher Beweiskraft für die Richtigkeit unserer Theorie.

Wollen wir sehen, wie weit die Ergebnisse unserer theoretischen Untersuchungen mit denen der experimentellen Forschung sich im Einklang befinden, so müssen wir zunächst durch Einsetzen des für v_1 ermittelten Wertes von 30300^c in die Gleichungen 1a) und b) S. 571 die absoluten Werte für fC und fH_c berechnen:

$$fC = 166573^c,$$
$$fH_c = 11039^c;$$

d. h. die Verbrennungswärme des isolierten Kohlenstoffatoms beträgt 166573^c;[1]) die Verbrennungswärme des isolierten Wasserstoffatoms vermindert um den Wärmewert der Arbeit, die zu seiner Abspaltung vom Kohlenstoffatom erforderlich ist, beträgt 11039^c.

Mit Hilfe der ermittelten Werte von fC, fH_c, v_1, v_2, v_3 und w lassen sich die Verbrennungswärmen aller Kohlenwasserstoffe von bekannter Konstitution in einfacher Weise berechnen, indem man die bekannten Werte in die oben[2]) aufgestellten Gleichungen für diese Verbrennungswärmen einsetzt. — Im folgenden ist eine Zusammenstellung der so berechneten Werte mit den experimentell gefundenen gegeben.[3])

Name	Formel	Verbrennungswärme bei konst. Volum		Differenz	Differenz in % des experimentell gefundenen Wertes
		experimentell gefunden	aus den Konstanten berechnet		
Methan	CH_4	210770^c	210729^c	− 41	—
Äthan	C_2H_6	368990	369080	+ 90	—
Propan	C_3H_8	527440	527431	− 9	—
Trimethylmethan	C_4H_{10}	685160	685782	+ 622	+ 0·1
Tetramethylmethan	C_5H_{12}	844790	844133	+ 657	+ 0·1
Diisopropyl	C_6H_{14}	996590	1002484	+ 5894	+ 0·6
Äthylen	C_2H_4	332190	331852	− 338	− 0·1
Propylen	C_3H_6	491290	490203	− 1087	− 0·3
Isobutylen	C_4H_8	648800	647554	− 1246	− 0·2
Isoamylen	C_5H_{10}	805600	806905	+ 1305	+ 0·2
Acetylen	C_2H_2	309180	309774	+ 594	+ 0·2
Allylen	C_3H_4	466390	468125	+ 1735	+ 0·4
Dipropargyl	C_6H_6	881430	883872	+ 2442	+ 0·3
Trimethylen	C_3H_6	497980	497778	− 202	—
Benzol[4])	C_6H_6	786500	792972[4])	+ 6472	+ 0·8

[1]) Daraus folgt für die Bindung der beiden Sauerstoffatome der Kohlensäure, dass bei der Bindung des ersten Sauerstoffatoms 98900^c frei werden, während sich bei der Bindung des zweiten Sauerstoffatoms nur 67670^c entwickeln. Für die $C{=}O$-Gruppe des Aldehyds gilt unserer Theorie nach gerade das umgekehrte: der Bindung des Sauerstoffatoms dieser Gruppe entspricht eine Wärmeentwicklung von 67670^c, während bei der Bindung eines zweiten Sauerstoffatoms 98900^c frei werden müssen. [2]) S. S. 571 u. f. [3]) In dieser Tabelle sind nur die Experimentalversuche weggelassen, welche bei Anwendung des „Universalbrenners" erhalten wurden, alle anderen dagegen herangezogen. [4]) Die Verbrennungswärme für das Benzol

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Werten ist demnach eine sehr gute. Fast in der Hälfte der Fälle erhebt sich die Differenz nicht über 0·1% von dem Werte der Experimentalergebnisse; nur in zwei Fällen beträgt sie mehr als 0·5% derselben und zwar handelt es sich dabei um Verbindungen, deren Verbrennungswärmen sehr hohe und infolgedessen, wie schon früher gesagt, weniger genau bestimmbare sind. — Dieses günstige Ergebnis kann allerdings nicht als Beweis für die Richtigkeit der Theorie angesehen werden, denn zu ganz ähnlichen Resultaten würden wir kommen, wenn wir zur Berechnung der Verbrennungswärmen die unbestimmten Wertverhältnisse benutzten, welche durch die Gleichungen 1a) und b), 2), 3), 4) S. 571 u. f. ausgedrückt werden; vielmehr geht daraus nur das eine hervor, dass die Theorie sich in der besten Übereinstimmung mit den Resultaten der Experimentaluntersuchungen befindet.

Über die Richtigkeit oder Nichtrichtigkeit der aufgestellten Theorie werden künftige Untersuchungen zu entscheiden haben und es mag hier angedeutet sein, dass es Wege giebt, die mit vieler Wahrscheinlichkeit eine Lösung dieser Frage durch das Experiment erwarten lassen.

Von grosser Wichtigkeit würde es sein, wenn die Versuchsergebnisse, welche zu den grundlegenden Berechnungen gedient haben, einer nochmaligen genauen Revision unterworfen würden, da ihre Zuverlässigkeit immerhin nur eine relative ist und es doch für weitere Untersuchungen von der höchsten Bedeutung sein muss, dass die Wertbestimmungen, welche die Grundlage der ganzen Theorie bilden, grösstmögliche Genauigkeit besitzen.

In einer folgenden Arbeit sollen verschiedene andere Gruppen von organischen Verbindungen, zunächst die Sauerstoffverbindungen, in den Kreis unserer Betrachtung gezogen werden und es wird sich zeigen, dass auch dort sehr wichtige Beziehungen zwischen thermischen Verhältnissen und Konstitution der Verbindungen hervortreten.

---

ist unter der Annahme berechnet, dass die sechs Kohlenstoffatome desselben durch neun einfache Bindungen verknüpft sind.

Beiträge zur Kenntnis der Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der organischen Amine.

Von

N. Menschutkin.

Erster Teil.

Affinitätskoeffizienten der aliphatischen Alkyljodide und Bromide

von N. Menschutkin und M. Wassilieff.

Zur Bestimmung der Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der organischen Amine haben wir die Geschwindigkeit ihrer Verbindung mit einander gewählt. Die Geschwindigkeitsbestimmung der Verbindung der Alkylhaloide mit einem und demselben Amin giebt die Affinitätskoeffizienten der ersteren; umgekehrt werden zur Bestimmung der Affinitätskoeffizienten der Amine dieselben mit einem und demselben Alkyljodid oder -bromid verbunden.

§ 1.

In diesem ersten Teile der Untersuchung teilen wir die Bestimmung der Geschwindigkeit der Verbindung der aliphatischen Alkyljodide und Bromide mit Triäthylamin, wobei das Jodid einer Ammoniumbase entsteht, mit, so z. B.

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J.$$

Die Wahl eines tertiären Amins war dadurch bedingt, dass diese Verbindungen bloss in einem einzigen Verhältniss sich mit den Alkyljodiden vereinigen. Es erwies sich aber die Wahl des Triäthylamins in der Beziehung nicht günstig, dass die Verbindung mit den höheren Alkyljodiden und -bromiden sich langsam vollzieht, sodass man die Temperatur von 100° anwenden musste, um die Reaktion zu befördern. Diese Bedingungen erwiesen sich für die Verbindung der Alkylchloride mit Triäthylamin unvorteilhaft; es bildeten sich, bei der gebrauchten Verdünnung und Temperatur, keine Chloride der Ammoniumbasen.

Die Experimentalmethode war kurz gefasst die folgende. Es wurden Triäthylamin und das Alkylhaloid in molekularem Verhältnis ab-

gewogen und 1 Volum der Mischung mit 15 Volumina Aceton oder Benzol vermischt. Die Mischung wurde in kleine Glasröhrchen verteilt, gewogen und zu bestimmter Zeit in dem Thermostat während eines durch einen Chronographen bestimmten Zeitintervalls auf 100° erwärmt. Sodann wurden die Röhrchen aus dem Thermostat genommen, mit Eiswasser abgekühlt und sofort die Menge des gebildeten Jodids oder Bromids der Ammoniumbase bestimmt.

Die analytischen Methoden, die wir bei diesen Bestimmungen befolgt haben, beruhen auf dem Ergebnis, dass die Jodide und Bromide der aliphatischen Reihe normaler Struktur nicht durch Silbernitrat in wässeriger Lösung gefällt werden, wohingegen die Jodide und Bromide der Ammoniumbasen unter diesen Bedingungen Silberjodid oder -bromid geben. Nachdem die Röhrchen erwärmt und abgekühlt waren, wurden dieselben in Stöpselflaschen bei Gegenwart von wenig Wasser zertrümmert, das freie Triäthylamin durch schwache Salpetersäure (in Gegenwart von Phenolphtaleïn) genau neutralisiert und, wie bei der Methode von Mohr für die Chlorverbindungen, in Gegenwart von ein paar Tropfen einer gesättigten Lösung von neutralem Kaliumchromat mit Silberlösung titriert. Die Bromverbindungen lassen sich in dieser Weise sehr genau titrieren.[1]) Die Jodverbindungen geben nicht so leicht übereinstimmende Resultate: das Jodsilber nimmt nicht so scharf, wie Chlor- oder Bromsilber, die bräunliche Färbung des Silberchromats an. Bei reinen Jodverbindungen bekommt man auch in diesem Fall brauchbare Resultate.[2]) Wir sind bei dieser Methode geblieben, nachdem wir auch die alkalimetrische Methode für die Bestimmung des überschüssigen Triäthylamins, sowie die Volhardsche Methode der Bestimmung der Haloide geprüft haben. Bei den Jodiden liegt der Schwerpunkt nicht in der schwierigen Bestimmung des Endes der Titrierung, sondern in dem Faktum, dass die Einwirkung des Alkyljodids auf Triäthylamin in wässeriger Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur, in Gegenwart von Silbernitrat, nicht aufgehoben wird, so dass die Farbe des Silberniederschlags, das Ende der Reaktion bezeichnend, bald wieder verschwindet. Durch die Wiederholung der Versuche haben wir uns vor dem aus diesen Verhältnissen entspringenden möglichen Fehler wohl in Acht genommen.

Die Geschwindigkeit der zur Bestimmung der Affinitätskoeffizienten

[1]) So gab z. B. die Analyse des Bromammoniums folgende Zahlen: genommen 0·282 g, gefunden 0·2824 g.

[2]) Wir führen folgendes Beispiel an: genommen 0·1919 g $N(CH_3)_4J$, gefunden 0·19069 g.

gewählten Reaktion wird durch die Geschwindigkeitsgleichung der bimolekularen Reaktionen wiedergegeben:

$$\frac{dx}{dt} = (A - x)(B - x)k.$$

Zum Erzielen besserer Resultate wird das erste Röhrchen nach einer Minute aus dem Thermostat genommen und die Menge der gebildeten Verbindung x ermittelt. Der Anfangszustand des Systems ist $A' = A - x$. Für die folgenden Momente werden nun $x + x'$ bestimmt, aus welchen man zunächst die Konstante kA' berechnet.

$$kA' = \frac{x'}{A' - x'} \cdot \frac{1}{t}.$$

Die mittleren kA' der Serien werden sodann zu kA umgerechnet:

$$kA = \frac{x'}{A' - x'} \cdot \frac{1}{t} \cdot \frac{A}{A''}$$

Alle experimentellen Belege werden am Ende der Untersuchung gegeben; die Bezeichnungen in den Tabellen wurden soeben erklärt.

§ 2.

Die Hauptresultate der Untersuchung werden wir in folgenden Abschnitten referieren:

1) Einfluss der Natur des Haloids auf die Geschwindigkeit der Verbindung der Alkylhaloide mit Triäthylamin;

2) Einfluss des Molekulargewichts der Alkylhaloide auf dieselbe bei gleicher Struktur;

3) Einfluss der Isomerie des Alkylhaloide auf die Geschwindigkeit der Verbindung derselben mit Triäthylamin.

Den Einfluss der ungesättigten Zusammensetzung resp. den Einfluss der mehrfachen Bindungen, welcher recht interessante Resultate ergeben hat, werden wir in einer folgenden Abhandlung behandeln.

Als die vorliegende Untersuchung im Gange war, erschienen die Abhandlungen von H. M. Conrad und seinen Schülern „über die Geschwindigkeit der Ätherbildung", in welchen mehrere der durch meine Untersuchung gestellten Fragen bereits erledigt sind. Da nun unsere Arbeit die Resultate H. M. Conrads auf einem ganz anderen Wege bestätigt, zögern wir nicht, unsere Untersuchung der Öffentlichkeit vorzulegen.

§ 3.

Einfluss der Natur des Haloids in den Alkylhaloiden auf die Geschwindigkeit der Verbindung derselben mit Triäthylamin.

Wie nach der Bildung der Amine zu erwarten war, zeigen die Alkyljodide die grösste Geschwindigkeit bei der Verbindung mit dem Triäthylamin. Die Alkylbromide zeigen bei den Bedingungen der Versuche kleine Geschwindigkeiten und die aliphatischen Chloralkyle (soweit sie untersucht wurden) verbinden sich nicht mit dem Triäthylamin. Unter den Chloralkylen wäre vielleicht das Chlormethyl allein der Verbindung fähig. Wir glauben nochmals daran erinnern zu dürfen, dass das Gesagte ausschliesslich von den Verbindungen der aliphatischen Reihe gilt; für ungesättigte Chloralkyle werden wir des öftern, und manchmal bedeutende Geschwindigkeiten anführen.

In der aliphatischen Reihe scheinen die Geschwindigkeitskonstanten der Alkyljodide etwa 6 bis 7mal grösser als die der Bromide zu sein. Es mögen folgende Beispiele das Gesagte bestätigen:

		k	Verhältnis
(Acetonlösung)	Jodäthyl	0·0608	6·3
	Bromäthyl	0·00908	1
	Jodpropyl	0·0116	7·0
	Brompropyl	0·00165	1

Ergänzend können wir hinzufügen, dass wir auch zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der ungesättigten Allylverbindungen das nämliche Verhältnis vorfanden.

(Benzollösung)	Jodallyl	0·156	6·6
	Bromallyl	0·0236	1

Um einen Blick auf die Verhältnisse der Chloralkyle zu werfen, führen wir noch die Geschwindigkeitskonstante des Chlorallyls in Acetonlösung, 0·00224, an; dieselbe ist, für die Benzollösung umgerechnet (s. w. u.), etwa 100mal kleiner als die Geschwindigkeitskonstante des Bromallyls und etwa 600mal kleiner als die des Jodallyls.

§ 4.

Einfluss der Molekulargrösse der Alkyljodide und -bromide auf die Geschwindigkeit der Verbindung derselben mit Triäthylamin. Wenden wir uns zunächst zu den Geschwindigkeitskonstanten der Alkyljodide in Acetonlösung. Dieselben sind in folgender Tabelle gegeben.

	k
Jodäthyl, C_2H_5J	0·0608
Norm. Jodpropyl, C_3H_7J	0·0116
Norm. Jodbutyl, C_4H_9J	0·00832
Norm. Jodheptyl, $C_7H_{15}J$	0·00653
Norm. Jodoctyl, $C_8H_{17}J$	0·00602

Die Konstante für Jodmethyl konnte in Acetonlösung nicht ermittelt werden, da die Verbindung des Jodmethyls mit dem Triäthylamin, sogar bei der angewandten starken Verdünnung, sich zu rasch vollzieht. Um dennoch die gesuchte Konstante ermitteln zu können, griffen wir, gemäss der Regel, welche wir in einer folgenden Abhandlung darlegen werden, zu einem Lösungsmittel, das stark genug die Geschwindigkeit der Verbindung der Alkyljodide mit dem Triäthylamin vermindert. Als ein derart wirkendes Lösungsmittel erweist sich das Benzol. In Benzollösung wurden bei derselben Verdünnung wie bei Aceton und bei derselben Temperatur folgende Bestimmungen ausgeführt:

	k
Jodmethyl, CH_3J	0·665
Jodäthyl, C_2H_5J	0·00584
Norm. Jodpropyl, C_3H_7J	0·000984

Wie zu erwarten war, sind die Konstanten sehr viel kleiner als in Acetonlösung, die des Jodäthyls 10·4-mal und die des Jodpropyls 12·2-mal. Nehmen wir nach diesen Daten für die Konstanten des Jodmethyls in Aceton- zur Benzollösung das Verhältnis als etwa 10:1, so bekommen wir für die Konstante des Jodmethyls in Acetonlösung die Zahl 6·650. Diese Zahl werden wir bei der Besprechung der Konstanten in die Reihe der in Acetonlösung bestimmten Konstanten einsetzen. Wir glauben dies thun zu dürfen, da wir schon im vorhergehenden Paragraphen bemerkt haben, dass das Verhältnis der Konstanten in beiden Lösungen (Aceton und Benzol) dasselbe bleibt. Diesen Satz können wir bekräftigen, indem wir anführen, dass dieses Verhältnis für die Konstanten des Jodäthyls und des Jodpropyls das nämliche ist, nämlich: 5·2:1 für die Acetonlösung und 5·9:1 in der Benzollösung.

Da die Geschwindigkeitskonstanten der Alkylbromide normaler Struktur uns dieselben Regelmässigkeiten in Bezug auf den Einfluss des Molekulargewichts zeigen wie die Alkyljodide, so geben wir dieselben für die Acetonlösung, um dieselben weiter gemeinschaftlich mit den Konstanten der Alkyljodide besprechen zu können.

	k
Bromäthyl, C_2H_5Br	0·00958
Brompropyl, C_3H_7Br	0·00165
Brombutyl, C_4H_9Br	0·00123
Bromheptyl, $C_7H_{15}Br$	0·00119
Bromoctyl, $C_8H_{17}Br$	0·00110

In beiden Reihen, der Jodide sowie der Bromide, zeigen die Verbindungen mit dem kleineren Molekulargewicht die grösseren Konstanten.

Die Geschwindigkeitskonstante des Jodmethyls ist die grösste: in der Reihe der Jodide bemerkt man ein starkes Fallen zur Konstante des Jodäthyls; mit dem Steigen des Molekulargewichts der Alkylhaloide wird diese Abnahme immer kleiner und kleiner.

Folgende Tabelle zeigt, wie regelmässig sich der Einfluss des Molekulargewichts auf die Konstanten der Alkyljodide und -bromide kundgiebt. In der ersten Kolonne finden wir die Geschwindigkeitskonstanten der Alkyljodide bezogen auf die Konstante des Jodmethyls = 100; in der zweiten stehen die Konstanten der Bromalkyle, wobei zum besseren Vergleich mit denen der Jodide für die Konstante des Bromäthyls die nämliche Zahl genommen ist wie für die Konstante des Jodäthyls; die dritte Kolonne enthält die Geschwindigkeitskonstanten der Jodalkyle, erhalten von Conrad und Hecht bei der Einwirkung der Alkyljodide auf Natriumäthylat bei 24°. Die Konstante des Jodmethyls ist auch hierbei = 100 gesetzt.

Jod- oder Brom-	I	II	III
Methyl	100	—	100
Äthyl	8·8	8·8	7·9
Propyl	1·7	1·52	2·7
Butyl	1·2	1·13	—
Heptyl	0·94	1·09	1·6
Octyl	0·87	1·01	—

Die erste und zweite Kolonne zeigen, dass bei Gleichheit der Struktur, das Molekulargewicht, unabhängig von der Natur des Haloids, vollkommen identisch in der Reihe der Alkyljodide, sowie der Alkylbromide sich äussert. Die Gleichheit der Zahlen der ersten und dritten Kolonne zeigt, dass ungeachtet der Verschiedenheit der zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten gewählten Reaktionen (Verbindung des Triäthylamins mit den Alkyljodiden einerseits, Einwirkung der Alkyljodide auf Natriummethylat andererseits), sowie der Temperatur (100° und 24°), bei welcher diese Bestimmungen ausgeführt sind, die Änderungen in den Geschwindigkeitskonstanten sehr nahe gleich, folglich in beiden Fällen nur von dem Molekulargewicht der Alkyljodide abhängig sind, die in chemische Reaktion eingehen.

§ 5.

Einfluss der Isomerie der Alkyljodide und -bromide auf deren Geschwindigkeitskonstanten. Der Einfluss der Isomerie auf die Geschwindigkeit der Bildung des Salzes einer Ammoniumbase ist sehr bedeutend; da indessen die Richtung, in der dieser Einfluss

sich bemerkbar macht, vorauszusehen war, mögen folgende Versuche genügen, um ihn klarzulegen. Zunächst geben wir einige Geschwindigkeitskonstanten für die isomeren Alkyljodide (Acetonlösung):

	k	
Norm. Jodbutyl, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2J$	0·00832	4·3
Jodisobutyl, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2J$	0·00191	1
Norm. Jodpropyl, $CH_3.CH_2.CH_2J$	0·0116	9·7
Jodisopropyl, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CHJ$	0·00121	1

Die normalen Alkyljodide haben die grössten Geschwindigkeitskonstanten. Die Jodide der primären Isoalkohole weisen kleinere Konstanten auf: in der Butylreihe hat das normale Jodid eine 4·3-mal grössere Konstante als die Isoverbindung. Noch kleinere Konstanten trifft man bei den sekundären Alkoholen: in der Propylreihe ist das Verhältnis der Konstanten des normalen zum sekundären Jodid wie 9·7 : 1. Mit den tertiären Jodiden Versuche auszuführen, erlaubte die Methode nicht. Dass die Geschwindigkeitskonstanten der tertiären Jodide äusserst klein sein müssen, erhellt aus dem bekannten Faktum, dass die tertiären Jodide mit dem Triäthylamin überhaupt keine Ammoniumverbindungen geben und unter gewissen Umständen von dem Triäthylamin in Jodwasserstoff und einen Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe zerlegt werden.

In der Reihe der Bromide äussert sich der Einfluss der Isomerie derselben in der nämlichen Richtung wie bei den Jodiden; wegen äusserst kleiner Wirkung können wir Daten bloss für die primären Bromide in Acetonlösung anführen:

	k	
Norm. Brombutyl, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2Br$	0·00123	4·8
Bromisobutyl, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CHBr$	0·000252	1

Das Verhältnis ist dasselbe wie bei den Jodiden. Sekundäres Bromisopropyl wirkt kaum auf das Triäthylamin ein.

§ 6.

In diesem Paragraph geben wir die experimentellen Belege, aus welchen die in den vorhergehenden Paragraphen gegebenen Schlüsse gezogen wurden.

Das Aceton war zu den Versuchen aus der Verbindung desselben mit Natriumbisulfit dargestellt: Siedepunkt 56°·5 bei 747·5 mm; $d_{18·4}$ = 0·7967.

Das Benzol war thiophenfrei. Siedepunkt 80·5° bei 767 mm; $d_{17·5} = 0·8828$.

Die Geschwindigkeitsbestimmungen sind in den folgenden Tabellen gegeben, in welchen sich teils schon in § 1 erörterte Zeichen vorfinden, teils einige neue eingeführt sind. F ist der Faktor der Mischung, die Quantität des Alkylhaloids angebend, zeigt somit den Fehler, den man bei der Bereitung der molekularen Mischung von Triäthylamin und Alkyljodid begangen hat. V zeigt, inwiefern das Volum des Lösungsmittels von 15 Volumina abwich.

Das Jodmethyl war im Laboratorium dargestellt: Siedepunkt 45°; $d_{18} = 2·2927$. Affinitätskoefflzient in Benzollösung bestimmt; wegen rascher Ausscheidung des Jodids des Tetramethyläthylammoniums die Mischung in den Röhrchen selbst ausgeführt.

	t	$x+x'$	$\frac{x'}{A'-x'}$	kA'
Nr. 1. $x = 54·5$	2′	65·1	0·304	0·304
	3	71·4	0·591	0·296
	5	80·0	1·275	0·318
				$kA' = 0·306$
				$kA = 0·672$
Nr. 2. $x = 50·2$	2′	63·0	0·346	0·346
	3	70·3	0·677	0·338
	4	73·7	0·900	0·300
	5	78·5	1·316	0·329
				$kA' = 0·328$
				$kA = 0·659$

Jodäthyl. Im Laboratorium dargestellt; Siedepunkt 73° bei 760 mm; $d_{18·5} = 1·946$; theoretischer Faktor der Mischung in Bezug auf Jodäthyl $= 0·6070$.

Nr. 3. $x = 8·9$	17′	52·8	0·9301	0·0581
Aceton:	31	66·0	1·679	0·0560
$F = 0·606$	61	78·9	3·317	0·0553
$v = 15·0$	91	84·6	4·916	0·0546
	121	87·7	6·407	0·0538
	181	91·6	9·857	0·0547
				$kA' = 0·0554$
				$kA = 0·0608$
Nr. 4. $x = 2·0$	31′	16·7	0·1764	0·00588
Benzol:	61	26·6	0·3351	0·00559
Mischung in den	91	36·7	0·5481	0·00609
Röhrchen	121	41·9	0·6868	0·00572
				$kA' = 0·00573$
				$kA = 0·00584$

Jodpropyl. Siedepunkt 102·4° bei 764 mm; $d_{18} = 1·749$; theoretischer Faktor der Mischung $F = 0·6274$.

	t	$x + x'$	$\frac{x'}{A' - x'}$	kA'
Nr. 5. $x = 2·1$	11′	11·6	0·1075	0·0107
Aceton:	31	25·9	0·3212	0·0107
$F = 0·6280$	91	52·1	1·044	0·0116
$v = 14·6$	121	60·0	1·447	0·0120
	181	69·4	2·200	0·0122
				$kA' = 0·0114$
				$kA = 0·0116$
Nr. 6. $x = 0$	31′	3·0	0·0308	0·001030
Benzol:	61	5·3	0·05596	0·000933
$F = 0·6326$	92	7·5	0·08108	0·000901
$v = 14·9$	121	9·9	0·1098	0·000917
				$kA = 0·000945$

Jodisopropyl. Siedepunkt 88·5° bei 741·5 mm; $d_{18} = 1·710$.

Nr. 7. $x = 0·7$	31′	4·6	0·0408	0·00136
Aceton:	61	7·5	0·0734	0·00122
$F = 0·6280$	91	9·9	0·1021	0·00113
$v = 15·0$	121	12·9	0·1400	0·00117
	181	19·3	0·2305	0·00128
				$kA = 0·00121$

Jodbutyl, normal. Dargestellt im Laboratorium; Siedepunkt 130° bei 764 mm; $d_{19·2} = 1·612$; theoretischer Faktor der Mischung $= 0·6421$.

Nr. 8. $x = 1·4$	11′	9·0	0·0835	0·00835
Aceton:	31	20·6	0·2421	0·00807
$F = 0·6461$	61	33·9	0·491	0·00819
$v = 15·0$	121	49·7	0·9602	0·00803
	181	60·1	1·4712	0·00817
				$kA' = 0·00821$
				$kA = 0·00832$

Jodisobutyl. Siedepunkt 119°; $d_{18} = 1·6003$.

Nr. 9. $x = 1·0$	31′	6·2	0·0554	0·00185
Aceton:	61	11·5	0·1186	0·00198
$F = 0·6454$	91	15·0	0·1647	0·00183
$v = 15·0$	181	26·2	0·3414	0·00189
				$kA' = 0·00189$
				$kA = 0·00191$

Jodheptyl, normal; im Laboratorium dargestellt; Siedepunkt 201·5° bei 778 mm; $d_{16} = 1·386$; theoretischer Faktor der Mischung $= 0·6911$.

Nr. 10. $x = 1·5$	11′	7·3	0·0625	0·00625
Aceton:	61	29·7	0·4011	0·00668

	t	$x+x'$	$\frac{x'}{A'-x'}$	kA'
$F=0{\cdot}6911$	91	36·8	0·5586	0·00621
$v=15{\cdot}2$	121	45·2	0·8000	0·00666
	181	54·1	1·146	0·00637
				$kA'=0{\cdot}00643$
				$kA=0{\cdot}00653$

Jodoctyl, normal; im Laboratorium dargestellt; Siedepunkt 221°—223° bei 784 mm; $d_{16}=1{\cdot}345$; theoretischer Faktor $=0{\cdot}7038$.

Nr. 11. $x=1{\cdot}7$	11′	7·7	0·0650	0·00650
Aceton:	31	17·4	0·1901	0·00634
$F=0{\cdot}703$	61	27·6	0·3577	0·00597
$v=15{\cdot}0$	91	35·8	0·5311	0·00590
	121	40·6	0·6549	0·00540
				$kA'=0{\cdot}00602$
				$kA=0{\cdot}00612$

Bromverbindungen.

Bromathyl; im Laboratorium dargestellt; Siedepunkt 38°—39°; $d_{18}=1{\cdot}452$; theoretischer Faktor $F=0{\cdot}5190$.

Nr. 12. $x=1{\cdot}4$	11′	9·7	0·0919	0·00919
Aceton:	31	22·1	0·2658	0·00886
$F=0{\cdot}5180$	61	36·7	0·5576	0·00929
$v=15{\cdot}0$	91	46·9	0·8380	0·00933
	121	54·8	1·1814	0·00960
	181	65·7	1·871	0·01040
				$kA'=0{\cdot}00944$
				$kA=0{\cdot}00958$

Nr. 13. $x=0{\cdot}4$	31′	2·8	0·0247	0·000823
Benzol:	61	5·6	0·05508	0·000918
$F=0{\cdot}5107$	121	9·7	0·1030	0·000858
$v=15{\cdot}0$	241	17·0	0·2000	0·000833
	361	27·0	0·3105	0·000863
				$kA=0{\cdot}000859$

Brompropyl; Siedepunkt 71° bei 754 mm; $d_{18}=1{\cdot}355$; theoretischer Faktor $F=0{\cdot}5491$.

Nr. 14. $x=0{\cdot}4$	61′	9·5	0·1005	0·00168
Aceton:	91	13·1	0·1461	0·00162
$F=0{\cdot}5480$	121	16·6	0·1942	0·00162
$v=15{\cdot}0$	181	23·5	0·3019	0·00167
				$kA=0{\cdot}00165$

Normales Brombutyl; im Laboratorium bereitet; Siedepunkt 100·5° bei 743 mm; $d_{19}=1{\cdot}2798$; theoretischer Faktor der Mischung $=0{\cdot}5756$.

Nr. 15. $x=0{\cdot}5$	31′	3·9	0·0363	0·00121

	t	$x+x'$	$\frac{x'}{A'-x'}$	kA'
Aceton:	61	7·0	0·0709	0·00118
$F=0·5748$	91	10·5	0·1129	0·00124
$v=15·0$	121	13·7	0·1541	0·00128
	181	18·6	0·2236	0·00124
				$kA=0·00123$

Normales Bromheptyl; im Laboratorium dargestellt; Siedepunkt 178·5° bei 761 mm; theoretischer Faktor = 0·6393.

Nr. 16. $x=0$	61′	6·7	0·0718	0·00119
Aceton:	91	10·0	0·1111	0·00123
$F=0·6403$	121	13·1	0·1507	0·00125
$v=15·0$	181	17·5	0·2121	0·00118
	301	25·5	0·3420	0·00114
	421	32·4	0·4790	0·00114
				$kA=0·00119$

Normales Bromoctyl; im Laboratorium dargestellt; Siedepunkt 198°—200° bei 756 mm; $d_{19·7}=1·108$; theoretischer Faktor = 0·6564.

Nr. 17. $x=1·0$	32′	4·2	0·03343	0·00108
Aceton:	61	6·8	0·0622	0·00104
$F=0·6566$	91	10·2	0·1024	0·00114
$v=15·0$	121	13·0	0·1380	0·00115
	151	14·3	0·1552	0·00103
	181	16·9	0·1913	0·00106
	241	22·7	0·2807	0·00117
				$kA=0·00110$

In diesem ersten Teile unserer Untersuchungen über die Affinitätskoeffizienten der Alkylbromide und -jodide geben wir die bis jetzt gewonnenen Resultate und möchten zum Schluss die Richtungen angeben, in denen wir die vorliegende Untersuchung weiterführen.

1) Alle in dieser Untersuchung gegebenen Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich, wie bereits bemerkt, ausschliesslich auf Aceton- resp. Benzollösung. In der nächsten, sehr bald erscheinenden Abhandlung werden wir die Belege geben, inwiefern die fälschlich indifferent genannten Lösungsmittel die Geschwindigkeit der Verbindung des Triäthylamins mit den Alkyljodiden modifizieren.

2) Die ziemlich vorgeschrittene Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten der Einwirkung des Triäthylamins auf ungesättigte Alkylhaloide hat uns unerwartete Ergebnisse geliefert über den Einfluss

mehrfacher Bindungen auf die Geschwindigkeit der Verbindung des genannten Amins. Wir sammeln das Material, um die angezeigte Frage womöglich allseitig zu erledigen.

3) Die vorliegende Untersuchung enthält Daten zum Ausarbeiten einer Methode der Bestimmung der Affinitätskoeffizienten organischer Amine. Die Methode ist zur Zeit erst an einer kleinen Anzahl Amine geprüft.

St. Petersburg, April 1890.

Über eine scheinbare Einschränkung des Raoultschen Gesetzes über die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen. Schmelzpunkt isomorpher Mischungen.

Von

Fr. W. Küster.

(Mit 2 Figuren im Text.)

A und B seien zwei isomorphe Verbindungen, die befähigt sind, in jedem Verhältnis Mischkrystalle zu erzeugen und deren Schmelzpunkte t_a resp. t_b sind, $t_a < t_b$. Bringt man nun etwa 100 Moleküle von A zum Schmelzen und löst in ihnen 1 Molekül von B auf, so hindert nach den bisherigen Anschauungen und Definitionen nichts, das neue System als „Lösung" anzusehen und ihm als solcher einen Erstarrungspunkt von etwa $t_a - 0{\cdot}63^0$ zuzuschreiben. Setzt man aber voraus, das System erstarre beim Abkühlen zu einem homogenen isomorphen Gemisch, so wird man bei diesem einen ganz anderen Schmelzpunkt zu gewärtigen haben. Die Eigenschaften isomorpher Mischungen müssen allgemein die sein, welche sich aus den Eigenschaften der Komponenten nach der Mischungsregel berechnen lassen.[1]) Für den gesuchten Schmelzpunkt t_m wird daher die allgemeine Beziehung gelten $t_a < t_m < t_b$. In dem oben angenommenen Falle wäre etwa $t_m = t_a + \frac{t_b - t_a}{100}$.

Diese beiden Forderungen stehen nur scheinbar mit einander im Widerspruch. Welcher von den beiden die Thatsache entspricht, hängt einzig und allein davon ab, ob bei teilweiser Krystallisation des Gemisches das Festwerdende reines „Lösungsmittel" ist, oder aber ob es die gleiche Zusammensetzung hat, wie das Flüssigbleibende. Beide Fälle

[1]) Nachgewiesen war dies bisher zwar erst für verschiedene optische Eigenschaften und für das spezifische Gewicht, an der allgemeinen Berechtigung der Forderung dürfte aber kaum zu zweifeln sein.

sind Grenzfälle; die dazwischen liegenden Möglichkeiten werden weiter unten diskutiert werden. Trotz des umfangreichen bisher veröffentlichten experimentellen Materials findet sich doch noch kein Fall verzeichnet, wo sich der gefundene Erstarrungspunkt einer Lösung nicht wenigstens annähernd den Forderungen des Raoultschen Gesetzes gefügt hätte, auch wenn Lösungsmittel und Gelöstes erwiesenermassen befähigt waren, Mischkrystalle zu bilden.[1]) Ich suchte daher einen derartigen Fall ausfindig zu machen und genau zu studieren. Ein geeignetes Material hierfür schien mir das Hexachlor-α-keto-γ-R-penten C_5Cl_6O und das Pentachlormonobrom-α-keto-γ-R-penten C_5Cl_5BrO zu sein, von welchen Verbindungen ich infolge einer anderen Untersuchung[2]) grössere Mengen in Händen hatte. Beide ähneln sich chemisch wie physikalisch ausserordentlich. Die Krystalle sind monosymmetrisch und aus Benzin leicht in stattlicher Grösse und in sehr regelmässiger Ausbildung zu erhalten. Da der Winkel β fast ein rechter ist, so ähneln die farblosen Krystalle sehr einem rhombischen Oktaëder, an welchem 4 Ecken durch die Flächen (001) und (010) abgestumpft sind. Zuweilen beobachtete ich auch noch (011). Gemessen wurde unter anderem

	bei C_5Cl_6O	bei C_5Cl_5BrO
(111) (001)	67° 39′ 30″	68° 23′
(001) ($\bar{1}\bar{1}1$)	69° 54′ 30″	70° 15′ 30″
($\bar{1}\bar{1}1$) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	42° 25′	41° 21′ 30″

Die übrigen Zonen ergaben eine ähnliche Übereinstimmung. Für C_5Cl_5BrO berechnete ich $a:b:c = 0{\cdot}60339:1:1{\cdot}3388$; $\beta = 91°\,9'$. Die Messungen wurden dadurch recht erschwert, dass die Krystalle nur unmittelbar nach dem Herausnehmen aus der Lösung gute Reflexe gaben, bald darauf aber infolge der grossen Flüchtigkeit der Substanz matt wurden, so dass an einem Individuum nie mehr als eine Zone gemessen werden konnte.

Zunächst betrachtete ich die niedriger schmelzende Verbindung C_5Cl_6O als „Lösungsmittel“ und bestimmte mit Hilfe des Beckmannschen Apparates ihren Erstarrungspunkt. Dann setzte ich allmählich von der Verbindung C_5Cl_5BrO hinzu, bis beide Substanzen in etwa gleichen Mengen gemischt waren. Der Apparat wurde dann entleert und in ihm der Erstarrungspunkt der Verbindung C_5Cl_5BrO bestimmt. Durch allmählichen Zusatz von C_5Cl_6O näherte ich mich dann dem Mischungsverhältnis wieder, bei welchem die erste Versuchsreihe abgebrochen worden war. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

[1]) Diese Zeitschr. 5, 335 u. 336. 1890. [2]) Ber. 1890, 812.

	Angewandte Substanz		Moleküle C_5Cl_5BrO unter 100 Molekülen	Erstarrungstemperatur		Differenz
	C_5Cl_6O	C_5Cl_5BrO		beobachtet	berechnet	
1	26·998	0·000	0·00	87·50; 87·50	—	—
2	„	1·740	5·29	87·97; 88·00	88·04	— 0·05
3	„	2·9505	8·65	88·30; 88·29	88·38	— 0·08
4	„	5·194	14·29	88·80; 88·80	88·96	— 0·16
5	„	6·5775	17·47	89·10; 89·11	89·28	— 0·18
6	„	10·567	25·32	89·85; 89·85	90·09	— 0·24
7	„	13·321	29·95	90·30; 90·29	90·55	— 0·25
8	„	22·8125	42·26	91·60; 91·61	91·81	— 0·21
9	9·237	15·2865	58·91	93·26; 93·27	93·51	— 0·25
10	5·320	„	71·33	94·58; 94·59	94·78	— 0·20
11	2·897	„	82·09	95·74; 95·74	95·88	— 0·14
12	1·398	„	90·45	96·68; 96·66	96·74	— 0·07
13	0·2695	„	98·00	97·48; 97·49	97·50	— 0·02
14	0·000	„	100·00	97·71; 97·71	—	—

In Figur 1 ist das Resultat graphisch dargestellt. Die Erstarrungstemperaturen sind als Ordinaten, die Moleküle von C_5Cl_5BrO in Prozenten als Abscissen aufgetragen. Die gefundenen Punkte weichen nur sehr wenig von der Geraden ab, auf welcher sie liegen müssten, wenn die Eigenschaften isomorpher Mischungen scharf durch die Eigenschaften der Komponenten nach der Mischungsregel bestimmbar wären. Die Abweichung der Kurve ist eine ganz regelmässige. Der grösste Unterschied zwischen der beobachteten und der berechneten Temperatur beträgt nur 0·25°.

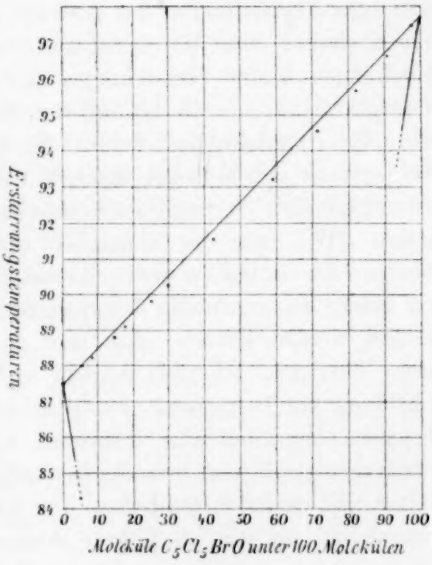


Fig. 1.

Hätte sich das flüssige isomorphe Gemisch als „Lösung" verhalten, d. h. wäre bei geringer Konzentration beim Erstarrungspunkt reines „Lösungsmittel" zur Ausscheidung gelangt, so hätte die Kurve an

ihren Endpunkten etwa den Verlauf nehmen müssen, der durch die steil herablaufenden Linien angedeutet ist. Bei einem Gehalte von 1 resp. 99% C_5Cl_5BrO (in Molekülen) wäre die Erstarrungstemperatur etwa 86·87° resp. 97·08° gewesen.

Es war nun die Zusammensetzung der bei den Versuchen auftretenden Ausscheidungen zu untersuchen. Von vornherein giebt es nur vier Möglichkeiten. Die Krystallisationen könnten bestehen:

1) aus der Verbindung C_5Cl_6O;
2) aus einem Gemisch von C_5Cl_6O und C_5Cl_5BrO;[1])
3) aus einer isomorphen Mischung beider;
4) aus der Verbindung C_5Cl_5BrO.

Die Fälle 1) und 2) sind schon deshalb ausgeschlossen, weil sämtliche beobachteten Erstarrungstemperaturen höher liegen als der Schmelzpunkt von C_5Cl_6O. Läge der 4) Fall vor, so wären die „Erstarrungstemperaturen" nichts als die Sättigungstemperaturen von C_5Cl_6O für die fraglichen Mengen der anderen Verbindung. So unmöglich diese Annahme an sich schon erscheint, so wird sie zum Überfluss noch direkt widerlegt durch die unten mitgeteilte Erscheinung, welche beim vollständigen Krystallisieren des isomorphen Gemisches auftritt. Es ist somit erwiesen, dass die zuerst auftretenden Ausscheidungen isomorphe Mischungen beider Verbindungen sind. Es bliebe nun noch ihr Mischungsverhältnis in Bezug auf den flüssig bleibenden Anteil zu ermitteln. Die Annahme, dass beide Teile gleich zusammengesetzt sind, dass das Gemisch also homogen erstarrt, würde sofort den Verlauf der durch die experimentell gefundenen Erstarrungspunkte fest gelegten Kurve erklären. Will man die Richtigkeit dieser Annahme durch die direkte Analyse der isolierten ersten Ausscheidungen beweisen, so stösst man auf einige experimentelle Schwierigkeiten, die aber leicht dadurch umgangen werden können, dass man die ganze „Analyse" dem Thermometer überlässt. Ich hielt deshalb nach dem Auftreten der ersten Ausscheidung die Temperatur des Ölbades, in welches der Beckmannsche Apparat eingehängt war, konstant, etwa 2—3° unter dem jeweiligen Erstarrungspunkt und liess die Krystallisation unter andauerndem Rühren weiter und weiter fortschreiten. Der jedesmalige Versuch wurde so weit ausgedehnt, als der als Rührer dienende sehr starke Platindraht noch ohne sich zu verbiegen in dem allmählich entstehenden Krystallbrei bewegt werden konnte. Der bei den verschiedensten Mischungsverhältnissen wiederholte Versuch dauerte meist über ½ Stunde und während

[1]) Dieser Fall umschliesst auch die „Kryohydrate".

dieser ganzen Zeit sank die Temperatur nie mehr als 0·15° bis höchstens 0·25°, ein Beweis, dass die Homogenität der Mischung durch die fortschreitende Ausscheidung nicht geändert wurde. Die geringe Abnahme der Temperatur ist die notwendige Folge unvermeidlicher kleiner Verunreinigungen.

Für die untersuchten beiden isomorphen *R*-Pentenderivate ist also die Thatsache bewiesen, dass ihre in allen möglichen Verhältnissen dargestellten Mischungen aus dem Schmelzfluss homogen erstarren und dass der Schmelzpunkt jeder dieser Mischungen aus den Schmelzpunkten der Komponenten nach der Mischungsregel unter Zugrundlegung des molekularen Verhältnisses[1]) berechenbar ist. Diese Eigenschaften werden zweifellos den Mischungen aller vollkommen isomorphen Verbindungen zukommen.

Zu einem ganz anderen Resultat aber müssen wir gelangen, wenn wir Gemische weniger vollkommen isomorpher Verbindungen, die nicht im stande sind, in jedem Verhältnis zusammenzukrystallisieren, auf ihren Erstarrungspunkt hin untersuchen. Seien A und B wieder zwei derartige Verbindungen mit den Schmelzpunkten t_a und t_b. Sie seien befähigt, Mischkrystalle von 0 bis x und von y bis 100 Molekülprozenten von B zu bilden, $x < y$. Dann ist möglicherweise auch für diese isomorphen Mischungen der Erstarrungspunkt nach der Mischungsregel berechenbar, indem homogenes Erstarren stattfindet. Für die zwischen den Grenzfällen liegenden Zusammensetzungsverhältnisse aber muss der Schmelzpunkt durch andere Gesetze bestimmt sein, da homogenes Festwerden nicht eintreten kann. Vielleicht verhalten sich hier die Grenz-

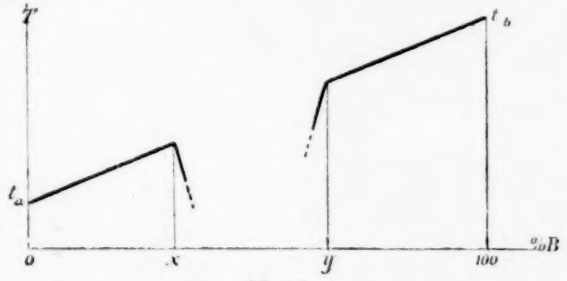


Fig. 2.

mischungen $(100 - x)A + xB$ resp. $(100 - y)A + yB$ als Lösungsmittel, während der überschüssig zugesetzte Anteil von B resp. von A

[1]) Legt man der Berechnung das Verhältnis der Massen zu Grunde, so werden die Abweichungen von den gefundenen Werten bedeutend grösser.

als Gelöstes fungiert. Die Kurve der Erstarrungstemperatur hätte dann, wenn sich keine anderen störenden Einflüsse geltend machten, etwa den in der beistehenden Figur 2 wiedergegebenen Verlauf.

Ich werde mich auch weiterhin damit beschäftigen, die Erstarrungstemperaturen von Mischungen mehr oder weniger vollkommen isomorpher Verbindungen experimentell festzustellen.

Marburg, chemisches Institut. Mai 1890.

Über den Einfluss von Glasoberflächen auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Von

Speranski.

Die im gegenwärtigen Heft Seite 529 mitgeteilten Beobachtungen Liebreichs im Verein mit einer älteren Notiz desselben Forschers, dass die Reaktion zwischen Jodsäure und schwefliger Säure überhaupt nicht eintrete, wenn man das Gemenge auf Glasperlen giesse, könnten die Zuverlässigkeit einer grossen Anzahl von Messungen der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, welche sämtlich in Glasgefässen, also unter dem Einflusse ihrer Wandungen, ausgeführt worden sind, in Frage stellen. Ich habe deshalb auf Veranlassung von Herrn Prof. Ostwald einen typischen Fall derartiger Reaktionen, die Inversion des Rohrzuckers durch verdünnte Salzsäure, auf den etwaigen Einfluss der Glasoberfläche untersucht.

Die Versuchsanordnung war die gebräuchliche. In einem Thermostaten befanden sich zwei Flaschen, welche die angesäuerte Zuckerlösung enthielten, und von Zeit zu Zeit wurde die Menge des invertierten Zuckers aus der Drehung, welche die Lösung in einem Halbschattenpolarimeter zeigte, bestimmt. Eine der Flaschen wurde wie gewöhnlich verwendet, die andere war vor dem Einbringen der Zuckerlösung vollständig mit Glasperlen von 3—4 mm Durchmesser angefüllt worden. Die Messungen ergaben:

Ohne Glasperlen			Mit Glasperlen		
Zeit	Drehung	konst.	Zeit	Drehung	konst.
0	12·08	—	0	12·08	—
260	11·10	1·063	273	11·05	1·067
1400	7·37	1·090	1380	7·42	1·090
2800	3·90	1·091	2848	4·02	1·080
∞	−3·85	—	∞	−3·85	—
	Mittel:	1·081		Mittel:	1·079

Die Mittelwerte beider Geschwindigkeitskonstanten weichen um 2 Promille von einander ab: ein Unterschied, welcher innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Die Grösse der mit der Reaktionsflüssigkeit in Berührung stehenden Glasoberfläche hat somit auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers keinen Einfluss.

Es wird wohl nicht zu gewagt sein, dies Ergebnis auf die anderen Reaktionen, wie die Katalyse des Methylacetats, die Verseifung der Ester u. s. w. auszudehnen, deren Geschwindigkeitskonstanten gemessen und zu allgemeineren Schlüssen verwertet worden sind.

Gelegentlich mag noch ein Versuch erwähnt werden, welcher den Einfluss von Nebenwirkungen sehr deutlich zur Anschauung bringt. Als nämlich dieselbe angesäuerte Zuckerlösung unter denselben Umständen mit Glaswolle in Berührung gesetzt wurde, ergab sich folgende Reihe:

Zeit	Drehung	Konstante
0	12·08	—
290	11·11	0·942
1416	8·80	0·707
2830	7·07	0·613

Aus dem abnehmenden Gang der Konstanten, welche sämtlich kleiner als die früher erhaltenen sind, geht ein Einfluss der Glaswolle von progressiver Beschaffenheit hervor. Die Natur dieses Einflusses verriet sich sehr leicht, denn als nach dreitägiger Einwirkung die saure Zuckerlösung auf ihren Säuregehalt geprüft wurde, zeigte sich dieser auf etwa die Hälfte vermindert. Es hatte somit die Glaswolle Alkali an die Lösung abgegeben, und durch die teilweise Neutralisation der Säure die scheinbare Verminderung der Reaktionskonstante hervorgebracht. Zur Vermeidung dieses Einflusses waren die zu dem früheren Versuch verwendeten Glasperlen vorher längere Zeit ausgekocht worden.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium. Mai 1890.

Referate.

91. Die Wirkung der Säuren auf Lackmus von J. E. Marsh (Chem. N. **61**, 2. 1890). Der Verfasser erinnert an die alten Versuche von Pelouze und Gore, nach welchen wasserfreie Säuren Lackmus nicht röten, und beschreibt einige weitere Experimente dazu. So bleibt blaues Lackmuspapier in konzentrierter Schwefelsäure, in Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure blau. Wirft man blaues Lackmuspapier in Essigsäure und in Wasser, so bleibt es blau; nimmt man das Papier aus der Essigsäure und wirft es in das Wasser, so werden beide augenblicklich rot u. s. w. Konzentrierte Salpetersäure färbt das Papier alsbald rot.

(Bekanntlich sind alle die erst angeführten Säuren im reinen Zustande Nichtleiter, während Salpetersäure leitet. Die Versuche sind also sehr anschauliche Bestätigungen der Dissociationstheorie.) *W. O.*

---

92. Über die Erregung von Elektrizität und Wärme in Elektrolyten von Max Planck (Wied. Ann. **39**, 161—186. 1890). In einer aus irgend welchen (als vollkommen dissociiert angenommenen) Elektrolyten gebildeten wässerigen Lösung beliebiger Gestalt wirken zweierlei Arten von Kräften auf die Jonen ein, nämlich erstens die vom Gefälle des osmotischen Drucks herrührenden und zweitens die elektrostatischen Kräfte, welche den in der Lösung vorhandenen elektrischen Ladungen ihre Entstehung verdanken. Beide Kräfte sind ihrer Grösse nach berechenbar, und da man nach Kohlrausch auch die Reibungswiderstände kennt, welche die verschiedenartigen Jonen bei ihrer Fortbewegung im Lösungsmittel zu überwinden haben, so lassen sich die allgemeinen Differentialgleichungen für die Jonenbewegung in von beliebigen galvanischen Strömen durchflossenen und in ihrer Konzentration beliebig variierenden Lösungen unmittelbar herleiten. Es wird der Nachweis erbracht, dass jene die Vorgänge eindeutig beschreiben.

Im allgemeinen würden sich im Innern wie auf der Oberfläche der Lösung gewisse Elektrizitätsmengen in Gestalt der freien Jonen anhäufen und somit diese in einem Raumelement nicht in elektrisch äquivalenter Menge vorhanden sein. Die Rechnungen des Verfassers lehren jedoch, dass unter den gewöhnlichen Versuchsvorbedingungen der Überschuss an Jonen der einen oder der andern Art über ihren Gesamtgehalt ein so verschwindend geringer ist, dass man bei allen zu praktischen Zwecken auszuführenden Integrationen die Jonen als in jedem Raumelement in elektrisch neutraler Menge annehmen kann, wie dies bei den analogen Rechnungen des Referenten (**2**, 613; **4**, 129) als Voraussetzung eingeführt wurde. Die Auflösung der allgemeinen Differentialgleichungen für einige ganz einfache Fälle führt denn auch zu den vom Referenten a. a. O. entwickelten und gleichzeitig auf mehrfache Weise an der Erfahrung verifizierten Formeln; gleichzeitig wird für das „Superpositionsprinzip der elektromotorischen Wirkung" (**4**, 133) ein strenger Beweis erbracht.

Sodann werden die in der elektrolytischen Lösung auftretenden Wärmewir-

kungen einer allgemeinen Behandlungsweise unterzogen. Wenn die Jonen in einer gleichmässig konzentrierten Lösung durch elektrostatische Kräfte bewegt werden, so wird bekanntlich eine aus der Grösse der letzteren berechenbare Reibungswärme (Joulesche Wärme) erzeugt; natürlich giebt nun auch die Bewegung der Jonen im Lösungsmittel unter dem Einfluss osmotischer Kräfte zu einer in analoger Weise zu berechnenden Reibungswärme Anlass. Um aber hierbei nicht mit dem Energieprinzip in Konflikt zu geraten, muss man die Hypothese zu Hilfe nehmen, dass die Analogie, welche in dem Verhalten der gelösten Jonen mit dem der Moleküle eines Gases besteht, sich auch auf die Wärmeerzeugung durch Kompression bez. Dilatation erstreckt, dass also bei Kompression bez. Dilatation der Jonen durch den osmotischen Druck ein der geleisteten Arbeit äquivalenter Betrag von Wärme entsteht. Bei Entwickelung der dies betreffenden Differentialgleichungen, bezüglich deren eleganter Auflösung für einige einfache Fälle auf das Original verwiesen werden muss, ergiebt sich bemerkenswerter Weise, dass man obiger Wärmeentwickelung durch die Annahme Rechnung tragen kann, als ob jedes g-Jon bei seiner Wanderung eine bestimmte Wärmemenge (bei 18° 568·9 g-cal.) mit sich führe. *Nernst.*

93. Über den Durchgang der Elektrizität durch heisse Gase von J. J. Thomson (Phil. Mag. **29**, 358—366. 1890). Der Verfasser hat 1883 die Hypothese aufgestellt, dass elektrische Leitung durch Gase nur unter Mitwirkung freier Atome stattfinden kann, so dass jedesmal, wo solche stattfindet, der Zerfall von Molekeln in Atome anzunehmen ist. Von diesem Gesichtspunkt aus hat er die Leitfähigkeit von Gasen bei Gelbglut untersucht und folgendes gefunden.

Luft, Stickstoff, Kohlendioxyd, Ammoniak, Wasserdampf, Schwefelsäure, Salpetersäure, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Quecksilberdampf leiten äusserst wenig. Dagegen erwiesen sich als relativ gute Leiter Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff, Jod, Brom, Jodkalium, Salmiak, Chlornatrium und Chlorkalium. Der Verfasser findet diese Ergebnisse in Übereinstimmung mit seinen Anschauungen, indem er betont, dass im Falle sich aus dem Gase durch Dissociation Molekeln bilden (wie bei $2NH^3 = N^2 + 3H^2$) keine Leitung eintritt, wohl aber wenn Atome oder Radikale mit freien Valenzen entstehen. *W. O.*

94. Die Änderung der Ordnung des absoluten Zahlenwertes der Zähigkeit beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustande von Carl Barus (Phil. Mag. (5) **29**, 337—355. 1890). Gase haben eine innere Reibung von rund 10^{-4} Einheiten cm. g. s., Flüssigkeiten von der Natur des Wassers haben etwa 10^{-2}. Der Verfasser hat früher gezeigt, wie man aus den Erscheinungen der elastischen Nachwirkung auch für feste Körper die Zähigkeit (in demselben Sinne wie bei Flüssigkeiten) bestimmen kann, und giebt einige Bestimmungen über diese Eigenschaft an hartem und weichem Stahl. Auch enthält die Abhandlung Messungen an zähen und sehr zähen Flüssigkeiten, wie Glycerin und Marineleim. Für Glycerin wurde die Zähigkeit $\eta = 5$, für Marineleim $\eta = 2 \times 10^8$ gefunden. Stahl endlich weist Werte von etwa 10^{18} auf.

Bezüglich der experimentellen Einzelheiten, welche einen kurzen Auszug nicht gestatten, sei auf das Original verwiesen. *W. O.*

95. Aperiodische Präzisionswage mit unmittelbarer Ablesung der kleinen Gewichte von P. Curie (Journ. de Phys. **9**, 138—151. 1890). Der Verfasser benutzt, wie schon Andere vor ihm, eine Luftdämpfungsvorrichtung, um die Schwingungen der Wage aperiodisch zu machen. Um die kleinen Gewichte schnell zu bestimmen, ist eine feine Skala an einem Arm der Wage angebracht, deren Einstellung mikroskopisch abgelesen wird; der Schwerpunkt liegt so tief, dass die ganze Länge der Skala einem Gewichtsunterschied von 0·2 g entspricht. Man hat also nur die ganzen und die Zehntel-Gramme aufzulegen; die Ablesung erfolgt auf 0·0001 g genau. *W. O.*

96. Über die Aufhebung der freien Drehbarkeit von einfach verbundenen Kohlenstoffatomen von C. A. Bischoff (Ber **23**, 623—630. 1890). Hängt man 5 Kohlenstofftetraëder so an einander, dass alle in einer Ebene liegen, so kommt das fünfte dem ersten ziemlich nahe. Tragen dann diese endständigen Kohlenstofftetraëder etwas längere Seitenketten, so hindern diese gegenseitig die freie Drehbarkeit dieser Kohlenstoffatome und es sollen nach dem wechselseitigen Eingreifen der Seitenketten verschieden angeordnete Molekeln zu stande kommen, welche isomer sind. Der Verfasser ist durch einen bisher unerklärlichen Fall von Isomerie bei alkylierten Bernsteinsäuren auf diese Betrachtung geführt worden und schlägt auf Veranlassung Beketows für die neu angenommene Isomerie den Namen der dynamischen vor. Die grundlegende Voraussetzung, dass alle fünf Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, dass also zwischen ihnen von vornherein keine freie Drehung angenommen wird, ist nicht näher motiviert. *W. O.*

97. Zur Stereochemie stickstoffhaltiger Körper von R. Behrend (Ber. **23**, 454—458. 1890). Der Verfasser teilt die Vorstellungen mit, welche er sich über die räumliche Anordnung der Valenzen am Stickstoffatome gebildet hat. *W. O.*

98. Stereochemisch-mechanische Betrachtungen über ein- und mehrfache Bindung der Atome und deren Übergänge in einander von A. Naumann (Ber. **23**, 477—484. 1890). Der Verfasser berechnet unter bestimmten Annahmen die Kräfte, mit welchen tetraëdrische Kohlenstoffatome bei ein- und mehrfacher Bindung auf einander wirken, und welche zur Veränderung der Bindungszustände erforderlich sind. *W. O.*

99. Zur Kenntnis der räumlichen Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Verbindungen von C. W. Willgerodt (Journ. f. pr. Ch. **41**, 291—300. 1890). Der Verfasser betont, dass er schon vor Hantzsch und Werner über die räumliche Konfiguration von Stickstoffatomen spekuliert habe (J. f. pr. Ch. **37**, 449) und teilt darauf seine Vorstellungen über den geometrischen Aufbau einer Anzahl von Stickstoffverbindungen mit. *W. O.*

100. Stereochemische Studien I von J. Loschmidt (Wien. Sitzungsber. **99**, Januar 1890). Wenn man 3 Paar Kohlenstofftetraëder in doppelter Bindung an

einander setzt, so erhält man ein sechseckiges Gebilde, welches das von Kekulé angenommene Schema ungezwungen erkennen und auch den von diesem Forscher angenommenen Bindungswechsel verstehen lässt. *W. O.*

101. Das Gasvolumeter, ein Apparat zur Ersparung der Reduktionsrechnungen bei Ablesungen von Gasvolumen von G. Lunge (Ber. **23**, 440—449. 1890). Mit dem Rohr, welches die zu messende Gasprobe enthält, wird ein zweites verbunden, in welchem 100 ccm (reduziert) Luft enthalten sind, und welches bei 100 ccm eine Marke trägt. Man ändert den gemeinsamen Druck so lange, bis das Quecksilber im zweiten Rohr an der Marke steht; alsdann giebt die Ablesung am ersten unmittelbar das reduzierte Gasvolum. *W. O.*

102. Über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen mittelst Magnesium von Cl. Winkler (Ber. **23**, 772—792. 1890). Bortrioxyd wird ohne sichtbare Reaktion zu einer dunklen Masse reduziert, die wahrscheinlich Bormagnesium enthält. Bei der Behandlung mit Salzsäure entsteht Wasserstoff, welcher einen Borwasserstoff zu enthalten scheint. Bei der Reduktion von Thonerde scheint sich ein Aluminiumoxydul, AlO, zu bilden. Yttriumoxyd wurde unter ruhiger Reaktion reduziert, ähnlich Lanthan. Galliumoxyd giebt heftige Reaktion, noch heftigere Indiumoxyd. Thalliumoxyd zerfällt unterhalb der Einwirkungstemperatur in Oxydul und Sauerstoff; ersteres wird nicht weiter reduziert. Dagegen wird das Carbonat unter heftiger Reaktion angegriffen. *W. O.*

103. Über die physikalischen Konstanten der substituierten Äthenyltricarbonsäureester von C. A. Bischoff und P. Walden (Ber. **23**, 660—664. 1890). Es werden die Brechungskoeffizienten und spezifischen Gewichte von 17 Stoffen der oben erwähnten Klasse mitgeteilt. Es erwiesen sich die beobachteten Molekularrefraktionen stets kleiner, als die nach der n^2-Formel berechneten; die Unterschiede bewegen sich zwischen 0·11 und 1·37 (beim Äthylbutenylester). Auch bei Anwendung der n-Formel liegen die Unterschiede meist in derselben Richtung, betragen 0·1 bis 1·8, wechseln aber in 2 Fällen ihr Zeichen bei geringem Betrage. Besonders merklich sind die Unterschiede beim Vorhandensein kohlenstoffreicher gesättigter Radikale (vgl. **5**, 280, Ref. 69). *W. O.*

104. Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung von V. Meyer (Ber. **23**, 567—620. 1890). Ein Abdruck eines am 28. Januar in Berlin gehaltenen Vortrages, welcher die Geschichte der räumlichen Formulierungsweise der chemischen Verbindungen, sowie die eigenen Anschauungen des Verfassers in fesselnder Darstellung enthält. Da sich derselbe längst in den Händen der sich für diese Fragen Interessierenden befindet, so wird es an dieser Stelle genügen, ihn zu registrieren. *W. O.*

105. Die internationale General-Konferenz für Mass und Gewicht in Paris 1889 von G. Karsten. Rektoratsrede, Kiel 1890. Die Rede enthält einen

auch für Fernerstehende interessanten Bericht über den 1889 erfolgten Abschluss der Arbeiten zur Herstellung und Bestimmung der für die kontrahierenden Staaten hergestellten Prototype des Meters und Kilogramms. *W. O.*

Bücherschau.

Klassiker der exakten Wissenschaften, herausgegeben von W. Ostwald. No. 1—12. Leipzig, Engelmann.

Die Leser dieser Zeitschrift haben aus naheliegenden Gründen von der Existenz der unter dem obenstehenden Titel erscheinenden Neudrucke und Übersetzungen der Meisterwerke aller Zeiten und Völker aus dem Gesamtgebiete der exakten Wissenschaften bisher nur durch die buchhändlerische Anzeige auf dem Umschlage der Hefte Kenntnis erhalten. Gegenwärtig, wo bei dem Abschluss der 12 ersten Hefte sich die Lebensfähigkeit des Unternehmens vollauf erwiesen hat, mag es gestattet sein, auch an dieser Stelle dieses Sammelwerkes Erwähnung zu thun. Abgesehen von den Heften 1, 3, 4, 8, 9, welche für den Chemiker und Physiko-Chemiker von näherem Interesse sind, kann sich der Referent nicht versagen, auf die im 11. Hefte gegebene erste deutsche Ausgabe der „Discorsi" Galileis besonders hinzuweisen, welche bekanntlich als Ausgangspunkt und Grundlage der modernen Physik anzusehen sind. Die Discorsi sind aber nicht nur in dieser Richtung klassisch. Mit solcher Feinheit und Anmut wie diese ist seitdem keine andere physikalische Abhandlung geschrieben worden, und neben der intellektuellen Freude über die Fülle der Ideen empfindet der Leser fortlaufend einen unvergleichlichen ästhetischen Genuss durch die Form der Darstellung. Die meisterhafte, mit vollster Hingabe ausgeführte Übersetzung A. von Oettingens bleibt dem Originale nichts schuldig. *W. O.*

Die Spektralanalyse in einer Reihe von sechs Vorlesungen mit wissenschaftlichen Nachträgen von H. E. Roscoe. Dritte Auflage, neu bearbeitet vom Verfasser und Arthur Schuster. Mit 123 Holzstichen, Chromolithographien u. s. w. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1890. (X und 466. S.) Preis: ℳ 16 —.

Das Buch besteht aus zweierlei Anteilen von sehr verschiedenem Charakter. Der Darstellung liegt ein Gerüste von sechs Vorlesungen zu Grunde, welche vollkommen elementar gehalten sind und in überaus gelungener Weise den Leser mit den wichtigsten Thatsachen dieses Teiles der Wissenschaft bekannt machen. Die erste Vorlesung bringt die Grundlagen, die Zerlegbarkeit des Sonnenlichtes und die Erzeugung der Spektra. In der zweiten giebt der Verfasser, der bekanntlich jahrelang ein Schüler Bunsens und dessen Mitarbeiter an seinen fundamentalen photochemischen Untersuchungen war, eine mit warmer Hingabe geschriebene Schilderung der Entdeckung der Spektralanalyse und ihrer Bedeutung. Die dritte Vorlesung behandelt die Metallspektra, die vierte die Absorptionsspektra, die fünfte und sechste Spektroskopie der Gestirne.

An dies Gerüst sind nun zahlreiche Noten gehängt, welche einzelne im Text nur berührte Fragen eingehender behandeln und zum Teil mehr oder weniger ausgedehnte Bruchstücke aus Abhandlungen anderer Autoren bringen. So finden

sich Auszüge aus Newtons Optik, aus der Abhandlung von Bunsen und Kirchhoff, Zöllners erste Mitteilung über die Beobachtung der Sonnenprotuberanzen, Langleys lebendige Schilderung seiner Expedition auf den Mount Whitney u. s. w. Man kann eine derartige Belebung der Darstellung, welche neben ausserordentlichen Vorzügen nur den geringen Nachteil hat, etwas viel Raum zu beanspruchen, nur willkommen heissen. Dieser Einrichtung zufolge findet auch derjenige, welcher mehr als nur populäre Belehrung sucht, an dem Werke seine Rechnung.

Die Ausstattung des Buches mit Tafeln und dergleichen ist eine ungemein reiche. Das angehängte Litteraturverzeichnis, welches bis zum Anfang des Jahres 1886 geht, ist eine sehr willkommene Zugabe. *W. O.*

Geschichte des Zuckers, seiner Darstellung und Verwendung seit den ältesten Zeiten bis zum Beginn der Rübenzuckerfabrikation von Dr. Edm. O. von Lippmann. Leipzig, Max Hesse's Verlag. 1890. XIII und 474 Seiten. Preis: ℳ 6.—.

Obwohl der Gegenstand des vorliegenden Buches vom Gebiet der allgemeinen Chemie weit abliegt, kann sich der Referent nicht versagen, die Leser der Zeitschrift auf diese hocherfreuliche Erscheinung aufmerksam zu machen. Denn es handelt sich um eine Frage von allgemeinstem Interesse, um eine geschichtliche Studie in einem Gebiete, das der geschriebenen Geschichte noch fast ganz entbehrt. Wird es auch heute mehr und mehr anerkannt, dass der eigentliche Inhalt der Weltgeschichte Kulturgeschichte ist und sein soll, so muss doch gesagt werden, dass um Geschichte in diesem Sinne zu schreiben, noch fast alle Voraussetzungen fehlen. Dazu müsste erst die Geschichte der Technik, die Darstellung der stufenweisen Bewältigung der Natur durch den Menschen geschrieben werden; hierzu aber gehört ein Mann, der neben umfassenden naturwissenschaftlichen und technischen Kenntnissen noch die Technik der Geschichtsforschung beherrscht und die Fähigkeit anschaulicher Darstellung besitzt.

Einem Werke, welches, wie das vorliegende, das erste und einzige auf dem Gebiete ist, ziemt es sich nicht mit Kritik, sondern nur mit Dank entgegenzutreten. Zur Kritik ist in einem solchen Falle schwerlich überhaupt jemand berufen, denn es wird schwerlich jemand von den behandelten Dingen mehr wissen, als der Verfasser. Somit bleibt nur übrig, den Inhalt des Buches kurz anzugeben. Es beginnt mit der Vorgeschichte des Zuckers und behandelt in 17 Abschnitten: die Heimat des Zuckerrohrs und die Rohrzuckerbereitung; Zucker im europäischen Altertum; Ausbreitung des Zuckerrohrs nach Westen, Raffination; der Zucker am Hofe der Kalifen und in den westlichen Provinzen des Kalifats; China und die Küsten des westindischen Ozeans; Zeit der Kreuzzüge; Konsum und Grosshändler im 14. und 15. Jahrhundert; Zeitalter der Entdeckungen; Zuckerfabrikation Amerikas im 17. und 18. Jahrhundert; Verbrauch in Europa zu derselben Zeit; Zuckerraffination in neuerer Zeit; Zucker im Orient seit dem 14. Jahrhundert; Ersatzmittel; Geschichte der Preise; Ansichten über Wesen und Entstehung des Zuckers. Das Werk schliesst mit drei ausführlichen Registern.

Die Darstellung ist durch zahlreiche wörtliche Wiedergaben interessanter Belege belebt; ein Titelbild (Zuckerfabrikation in Sicilien um 1570) und eine Karte ergänzen das Werk.

Möge das Beispiel des Verfassers, der, Direktor der Zuckerraffinerie Halle, diese überaus eingehenden und dankenswerten Studien „als Abwendung von dem niederdrückenden Einflusse des geschäftlichen Alltagslebens“ betrieben hat, bald Nachahmung finden. Seinem Buche aber sei ein herzliches Glückauf auf den Weg gegeben. *W. O.*

Traité pratique de la thermometrie de précision par Ch. Ed. Guillaume. Paris, Gauthier-Villars. 1889. X und 336 Seiten. Preis: Fr. 12.—.

Auf Grund der umfassenden und eingehenden Arbeiten, welche im internationalen Amt der Masse und Gewichte zu Sévres über die Thermometrie ausgeführt worden sind, und an denen sich der Verfasser, wie aus einer Anzahl von Referaten in den früheren Bänden dieser Zeitschrift ersichtlich ist, in hervorragendem Masse beteiligt hat, ist das vorliegende Werk verfasst. Dasselbe behandelt in systematischer Weise die Massnahmen und Arbeiten, welche erforderlich sind, um mit Hilfe des Quecksilberthermometers genaue Temperaturmessungen zu machen. Nach einer Besprechung der verschiedenen Formen des Thermometers wird das Barometer besprochen. Darauf folgen die Regeln für das Kalibrieren der Skala, insbesondere nach den praktischen Methoden von Neumann-Thiesen und von Broch, die Bestimmung des Kompressionskoeffizienten, die Ermittelung der Fundamentalpunkte und das Verfahren beim Vergleichen von Thermometern.

Eine sehr eingehende Darstellung der Fehlerquellen, insbesondere der Nullpunktsschwankungen bildet das dritte Kapitel. Das vierte und fünfte behandelt die Abweichungen der Thermometer aus verschiedenem Glase und die Beziehung des Quecksilberthermometers auf das Luftthermometer und das letzte Kapitel bringt einiges über die Anwendungen. In einer Note weist der Verfasser (wie der Ref. es schon 1884 gethan hat, vergl. Allg. Chemie I, 132) darauf hin, dass der Druck von 10^6 absoluten Einheiten sehr genau dem Barometerstand von 75 cm Quecksilber entspricht, so dass seine Einführung als Normaldruck dringend zu wünschen ist. Weitere Noten behandeln die Kompressibilität des Quecksilbers und Glases, das deutsche Normalglas, das Verhalten des Glases gegen den chemischen Angriff des Wassers, die Ausdehnung des Quecksilbers und des Glases.

Eine Reihe wertvoller Tabellen und 4 grosse Kupfertafeln schliessen das Werk.

Etwas zur Empfehlung dieses überaus nützlichen Buches zu sagen, dürfte überflüssig sein. Wer je aus den zahlreichen Quartanten, in welchen das internationale Amt seine Arbeiten niedergelegt hatte, die auf Thermometrie bezüglichen wertvollen Daten zu bestimmten Zwecken hat heraussuchen müssen, wird mit besonderem Behagen den schönen handlichen Oktavband benutzen. Derselbe wird voraussichtlich in kurzer Frist ein Bestandteil jeder physikalischen und physikalisch-chemischen Laboratoriumsbibliothek sein. Hoffentlich geht in nicht zu langer Frist ein ähnliches Werk, dessen Tabellen sich auf das deutsche Normalglas beziehen, aus dem Schosse unserer technischen Reichsanstalt hervor. *W. O.*

On the thermo-electric Measurement of high Temperatures by Carl Barus. Bulletin of the United States Geological Survey Nr. 54. Washington, Government printing office 1889. 313 pag.

Das vorliegende Werk behandelt gleichfalls die Messung der Temperaturen;

sein Gebiet aber ist im Gegensatz zu dem von Guillaume das, in welchem das Quecksilberthermometer seinen Dienst versagt. Der Titel ist zu eng gefasst, denn nach einer Diskussion der verschiedenen ausgeführten und vorgeschlagenen Klassen der Pyrometer enthält es zunächst die Beschreibung ausgedehnter Versuche, welche der Verfasser über die Erzielung hoher konstanter Temperaturen mit W. Hallock ausgeführt hat. Nachdem alsdann die Temperaturmessung mittelst Thermoelementen (hartes Platin und Platin-Iridium von 20%) mit allen Einzelheiten geschildert ist, folgt eine Untersuchung über die thermoelektrischen Eigenschaften verschiedener Platinlegierungen u. s. w.

Zwei weitere Kapitel haben das Luftpyrometer als Vergleichsinstrument für Thermoelemente zum Gegenstande. Zahlreiche Einzelheiten über die verschiedensten Punkte in der schwierigen Technik dieses Instruments machen diesen Teil besonders wertvoll.

Die beiden letzten Kapitel endlich beschäftigen sich mit der Anwendung des Einflusses, welchen die innere Reibung der Luft durch die Temperatur erfährt, auf die Pyrometrie und schliessen mit der Beschreibung des Transpirationspyrometers.

Das Buch enthält eine ganz ungewöhnliche Fülle der mannigfaltigsten experimentellen Arbeiten und hat in dieser Richtung den Vergleich mit den berühmten Bänden der Pariser Mémoires de l'Academie, welche Regnaults Namen tragen, nicht zu scheuen. Jeder, welcher mit pyrometrischen Aufgaben zu thun hat, wird das Buch mit grösstem Nutzen zu Rate ziehen. *W. O.*

Berichtigungen:

Seite 269, Zeile 8, 9 und 12 von oben lies holoëdrisch statt haloëdrisch.

Seite 492, 493, 494 in Tabelle I letzte Rubrik lies $\frac{10^8 . k^{18}}{m}$ statt $\frac{k^{18}}{m . 10^8}$.

Seite 510, Zeile 19 von oben lies Aus statt Auf.

Seite 518, Gleichung (8) lies ε und ε' statt u und u'.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, TH. CARNELLEY IN DUNDEE, H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN INNSBRUCK, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, F. E. THORPE IN LONDON SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

V. BAND. 6. HEFT.

MIT 47 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1890.

Ausgegeben am 26. Juni 1890.

Inhalt.

Seite

F. J. Wershoven, Das elektrische Leitungsvermögen von Kadmiumsalzen bei starker Verdünnung der Lösungen und bei grossen Temperaturunterschieden. (Mit 4 Figuren im Text) 481

A. Fick, Über den Druck im Innern der Flüssigkeiten 526

O. Liebreich, Weitere Untersuchungen über den toten Raum bei chemischen Reaktionen. (Mit 40 Figuren im Text) 529

L. Th. Reicher und *Ch. M. van Deventer*, Über einige Eigentümlichkeiten von Kupferchloridlösungen in thermischer Hinsicht. (Mit 1 Textfigur) 559

O. Dieffenbach, Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Konstitution organischer Verbindungen 566

N. Menschutkin, Beiträge zur Kenntnis der Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der organischen Amine. Erster Teil: Affinitätskoeffizienten der aliphatischen Alkyljodide und Bromide 589

Fr. W. Küster, Über eine scheinbare Einschränkung des Raoult'schen Gesetzes über die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen. Schmelzpunkt isomorpher Mischungen. (Mit 2 Figuren im Text) 601

Speranski, Über den Einfluss von Glasoberflächen auf die Reaktionsgeschwindigkeit 607

Referate: 91. J. E. Marsh: Die Wirkung der Säuren auf Lackmus. — 92. M. Planck: Über die Erregung von Elektrizität und Wärme in Elektrolyten. — 93. J. J. Thomson: Über den Durchgang der Elektrizität durch heisse Gase. — 94. C. Barus: Die Änderung der Ordnung des absoluten Zahlenwertes der Zähigkeit beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustande. — 95. P. Curie: Aperiodische Präzisionswage mit unmittelbarer Ablesung der kleinen Gewichte. — 96. C. A. Bischoff: Über die Aufhebung der freien Drehbarkeit von einfach verbundenen Kohlenstoffatomen. — 97. R. Behrend: Zur Stereochemie stickstoffhaltiger Körper. — 98. A. Naumann: Stereochemisch-mechanische Betrachtungen über ein- und mehrfache Bindung der Atome und deren Übergänge in einander. — 99. C. W. Willgerodt: Zur Kenntnis der räumlichen Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Verbindungen. — 100. J. Loschmidt: Stereochemische Studien. I. — 101. G. Lunge: Das Gasvolumeter, ein Apparat zur Ersparung der Reduktionsrechnungen bei Ablesungen von Gasvolumen. — 102. Cl. Winkler: Über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen mittelst Magnesium. — 103. C. A. Bischoff und P. Walden: Über die physikalischen Konstanten der substituierten Äthenyltricarbonsäureester. — 104. V. Meyer: Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung. — 105. G. Karsten: Die internationale General-Konferenz für Mass und Gewicht in Paris 609

Bücherschau: W. Ostwald: Klassiker der exakten Wissenschaften. No. 1—12. — H. E. Roscoe: Die Spektralanalyse in einer Reihe von sechs Vorlesungen mit wissenschaftlichen Nachträgen. Dritte Auflage. — Edm. O. von Lippmann: Geschichte des Zuckers, seiner Darstellung und Verwendung seit den ältesten Zeiten bis zum Beginn der Rübenzuckerfabrikation. — Ch. Ed. Guillaume: Traité pratique de la thermométrie de précision. — C. Barus: On the thermo-electric Measurement of high Temperatures 613

Berichtigungen 616

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen gratis, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, thunlichst einfach zu haltende Figuren, auf besonderen Blättern.

Bücher und Abhandlungen, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden; auch werden die Verfasser von anderweit gedruckten Abhandlungen aus dem Gebiet der physikalischen Chemie um gefällige Einsendung von Separatabdrücken zum Zwecke des Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion führt **W. Ostwald.***

Die Herausgeber:
Wilh. Ostwald
und
J. H. van't Hoff.

Der Verleger:
Wilhelm Engelmann.

* *Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.*